



Réutilisation de fluides pour le traitement des sols contaminés par des hydrocarbures et des cations métalliques.

Mahmoud Ahmed Mohamed

► To cite this version:

Mahmoud Ahmed Mohamed. Réutilisation de fluides pour le traitement des sols contaminés par des hydrocarbures et des cations métalliques.. Chimie organique. Université de Franche-Comté, 2014. Français. NNT : 2014BESA2040 . tel-01127007

HAL Id: tel-01127007

<https://theses.hal.science/tel-01127007>

Submitted on 6 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2014

THÈSE

présentée à

**I'U.F.R. DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ**

pour obtenir le

**GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE FRANCHE-COMTÉ**

Spécialité Chimie-Physique

**Réutilisation de fluides pour le traitement de sols contaminés par
des hydrocarbures et des cations métalliques**

Par

Mahmoud Ahmed Mohamed

Soutenance le 30 juin 2014 devant la commission d'examen :

| | | |
|--------------------|----------------|---|
| Rapporteurs | I. IGNATIADIS | Docteur d'Etat ès Sciences Physiques, BRGM, Orléans |
| | P. MOULIN | Professeur à l'université d'Aix-Marseille, Aix-en-Provence |
| Examineurs | N. FATIN-ROUGE | Maître de conférences à l'université de Franche-Comté, Besançon |
| | P. FIEVET | Professeur à l'université de Franche-Comté, Besançon |
| | A. SZYMCZYK | Professeur à l'université de Rennes |

Remerciements

Je souhaite exprimer par ces quelques lignes ma plus profonde gratitude et mes sincères remerciements à :

Monsieur Sylvain Picaud, Professeur à l'université de Franche-Comté et directeur de l'institut UTINAM (Univers, Transport, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement et Molécules), pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son laboratoire.

Monsieur Patrick Fievet, Professeur à l'université de Franche-Comté, responsable de l'équipe NCM, et Monsieur Nicolas Fatin-Rouge, Maître de conférences à l'université de Franche-Comté pour avoir dirigé cette thèse. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Nicolas Fatin-Rouge, pour l'effort, l'intérêt et l'attention constants qu'il a accordés à mon travail tout au long de ces trois années. Je remercie également Monsieur Patrick Fievet pour l'intérêt qu'il a accordé à mon travail ainsi que pour les discussions nourries que nous avons pu avoir.

Monsieur Jacques Persello, Professeur à l'université de Nice et Monsieur Jérôme Husson, Maître de conférences à l'université de Franche-Comté pour avoir contribué activement au développement d'idées qui sont à la base de ce travail de recherche.

Monsieur Philippe Moulin, Professeur à l'université d'Aix-Marseille, et Monsieur Ioannis Ignatiadis, Docteur d'Etat ès Sciences Physiques au BRGM (Bureau de recherche géologique et minière), pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteur. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Anthony Szymczyk, Professeur à l'université de Rennes, qui a accepté d'examiner ce travail.

J'adresse également, mes remerciements à tous les membres de l'équipe « Nanoparticules, Contaminants, Membranes » mais également à ceux de l'équipe « Matériaux et Surfaces Structurées » pour leur sympathie et leur bonne humeur mais aussi pour leur aide et leurs encouragements.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Bernard Bottela, directeur du laboratoire Qualio de Besançon et à toute l'équipe, pour m'avoir très gentiment accueilli et aidé à effectuer les analyses des sols et des eaux.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'IUT, notamment Marielle, pour l'utilisation de la CLHP et le spectromètre d'absorption atomique ainsi que pour l'utilisation des modules de filtration.

Mes derniers remerciements, et non des moindres, s'adressent à mes très chers parents, à mes chers frères et sœurs, à toute ma famille et à tous mes amis qui ont contribué à leur manière au bon déroulement de cette thèse.

Sommaire

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Introduction générale..... | 8 |
|-----------------------------------|----------|

| | |
|---|-----------|
| Chapitre 1 : Traitement d'un sol contaminé par des créosotes avec des fluides réutilisables..... | 15 |
|---|-----------|

| | |
|---------------------------|-----------|
| Introduction | 17 |
|---------------------------|-----------|

| | |
|---|-----------|
| 1. Généralités sur les mousses de surfactants et les techniques de traitement des lixiviats pollués..... | 20 |
|---|-----------|

| | |
|----------------------------------|----|
| 1.1. Mousses de surfactants..... | 21 |
|----------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| 1.2. Techniques des traitements des lixiviats pollués..... | 22 |
|--|----|

| | |
|------------------------------------|----|
| 1.2.1. Séparation membranaire..... | 23 |
|------------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| 1.2.2. Neutralisation-floculation..... | 23 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 1.2.3. Extraction liquide-liquide..... | 24 |
|--|----|

| | |
|-----------------------------|----|
| 1.2.4. Biodégradation | 24 |
|-----------------------------|----|

| | |
|--|-----------|
| 2. Site de Solec Kujawski et caractérisation du sol | 26 |
|--|-----------|

| | |
|---|----|
| 2.1. Description du site et historique des campagnes d'étude..... | 26 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 2.2. Caractéristiques physico-chimiques du sol contaminé..... | 29 |
|---|----|

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 3. Matériel et Méthodes | 34 |
|--------------------------------------|-----------|

| | |
|--|----|
| 3.1. Produits chimiques et échantillons de sols..... | 34 |
|--|----|

| | |
|---------------------------------|----|
| 3.2. Méthodes analytiques | 35 |
|---------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| 3.2.1. Analyse de la teneur en hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) | 35 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 3.2.2. Analyse de la teneur en HAP et en BTEX | 36 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| 3.2.3. Analyse des teneurs en métaux | 36 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 3.2.4. Mesure de la demande chimique et biochimique en oxygène..... | 37 |
|---|----|

| | |
|-------------------------------------|----|
| 3.2.5. Dosage des surfactants | 37 |
|-------------------------------------|----|

| | |
|---|----|
| 3.2.6. Mesure de la taille et du potentiel zêta des micelles de surfactants | 38 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| 3.2.7. Mesure de la tension de surface pour des solutions de surfactants | 39 |
|--|----|

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 4. Etude au laboratoire | 41 |
|--------------------------------------|-----------|

| | |
|---|----|
| 4.1. Extraction des contaminants organiques | 42 |
|---|----|

| | |
|---------------------------------------|----|
| 4.1.1. Protocoles expérimentaux | 42 |
|---------------------------------------|----|

| | |
|---|-----------|
| 4.1.2. Résultats et discussion..... | 44 |
| 4.2. Régénération des fluides d'extraction | 58 |
| 4.2.1. Protocoles expérimentaux | 58 |
| 4.2.1.1. Séparation membranaire..... | 58 |
| 4.2.1.2. Traitement par neutralisation-floculation..... | 61 |
| 4.2.1.3. Extraction liquide-liquide..... | 62 |
| 4.2.1.4. Traitement par boues activées | 62 |
| 4.2.2. Résultats et discussion..... | 63 |
| 4.3. Conclusion..... | 76 |
| 5. Etude sur le terrain | 77 |
| 5.1. Préparation et mise en œuvre du traitement de sol..... | 77 |
| 5.2. Traitement des effluents liquides et récupération du surfactant..... | 85 |
| 5.2.1. Protocole du traitement par ultrafiltration | 85 |
| 5.2.2. Résultats et discussion..... | 87 |
| 5.3. Bilan global des évaluations..... | 90 |
| 5.4. Conclusion..... | 90 |
| Conclusion..... | 94 |

Chapitre 2 : Traitement d'un résiduel de phase liquide non aqueuse par oxydation et lavage.....97

| | |
|---|------------|
| Introduction | 99 |
| 1. Oxydation chimique in-situ | 102 |
| 1.1. Généralités..... | 102 |
| 1.2. Oxydation chimique | 102 |
| 1.2.1. Avec le permanganate | 104 |
| 1.2.2. Avec le réactif de Fenton | 105 |
| 1.2.3. Avec l'ozone | 106 |
| 1.2.4. Avec le persulfate..... | 106 |
| 2. Site d'Hunédoara et caractérisation du sol..... | 110 |
| 2.1. Description du site et historique des campagnes préparatoires..... | 110 |
| 2.2. Caractéristiques physico-chimique du sol..... | 113 |

| | |
|---|------------|
| 2.2.1. Echantillons de sols E | 114 |
| 2.2.2. Echantillons de sols N | 117 |
| 3. Matériel et Méthodes | 119 |
| 3.1. Dosage du persulfate | 119 |
| 3.2. Mesure du carbone organique total et du carbone inorganique | 119 |
| 4. Etude au laboratoire | 121 |
| 4.1. Objectifs | 121 |
| 4.2. Potentiel de mobilisation des métaux et du COT et potentiel de neutralisation du sol | 122 |
| 4.2.1. Protocoles expérimentaux | 122 |
| 4.2.2. Résultats et discussion..... | 123 |
| 4.3. Oxydation et extraction des TPH | 129 |
| 4.3.1. Protocoles expérimentaux | 129 |
| 4.3.2. Résultats et discussion..... | 131 |
| 4.4. Conclusion..... | 139 |
| 5. Etude sur le terrain | 140 |
| 5.1. Préparation et mise en œuvre | 140 |
| 5.2. Suivi du traitement du sol..... | 144 |
| 5.2.1. Etape d'oxydation | 144 |
| 5.2.2. Etape de lavage avec LB | 147 |
| 5.2.3. Evaluation de la performance du traitement du matériau pollué | 150 |
| 5.3. Traitement des effluents et récupération des matières actives | 154 |
| 5.3.1. Evaluation des différentes techniques séparatives | 154 |
| 5.3.1.1. Traitement des effluents par NF | 154 |
| 5.3.1.2. Traitement par distillation | 155 |
| 5.3.1.3. Adsorption sur charbon actif en poudre (CAP)..... | 156 |
| 5.3.1.4. Sorption sur lit filtrant de roseaux (biofiltre) | 156 |
| 5.3.1.5. Résultats et discussion..... | 157 |
| 5.3.2. Suivi du traitement par UF | 162 |
| 5.3.2.1. Unité d'ultrafiltration | 163 |
| 5.3.2.2. Résultats et discussion..... | 164 |
| 5.4. Bilan global des évaluations..... | 169 |
| 5.5. Conclusion..... | 169 |
| Conclusion..... | 173 |

Chapitre 3 : Traitement de sols contaminés par des métaux (Recueil de publications).....176

Publication 1 180

Publication 2 187

Conclusion Générale 193

Liste des abréviations et des symboles..... 198

Liste des figures 203

Liste des tableaux 208

Références bibliographiques 210

Annexes 224

Introduction générale

Les contaminations ont des origines très diverses et prennent donc de multiples formes. Néanmoins, elles résultent souvent de zones sources, autour desquelles se développent des zones diffuses. Ces dernières impactent à long terme l'utilisation des ressources sur un volume plus ou moins important qui dépend de la mobilité des polluants.

L'élimination des zones sources de pollution est donc une priorité, d'une part, parce qu'il est plus économique de traiter un plus petit volume et d'autre part, parce que les zones sources alimentent à long terme les zones de pollution diffuse et constituent intrinsèquement des menaces très élevées par contact accidentel. Conséquence des menaces que représentent les contaminations, celles-ci sont aussi un frein au redéveloppement, conduisant ainsi à l'abandon de zones bénéficiant d'infrastructures et au grignotage toujours plus important d'espaces naturels mettant en péril la biodiversité et les écosystèmes naturels.

De nombreux outils et stratégies (Colombano et al., 2010) ont été développés pour traiter les zones sources de contamination. Le choix de la stratégie de remédiation doit prendre en compte la nature des sources de contamination, les voies de propagation des contaminants, la concentration de ces derniers, les particularités géologiques, hydrogéologiques, structurales, *etc.* du site et l'exposition potentielle avec les vecteurs et les groupes sensibles présents dans le voisinage du site (Caliman et al, 2011). Les stratégies pour éliminer la menace des zones sources sont l'excavation, l'extraction, l'immobilisation et la transformation en composés moins dangereux, laquelle consiste souvent en une dégradation. Chaque stratégie est à considérer dans un cadre multicritères : risques (à différentes échelles de temps), coûts et objectifs de réutilisation. Cependant, bien que l'excavation consiste en une élimination définitive de la zone source de contamination, on lui préfère de plus en plus une gestion in-situ afin d'éviter les risques de dissémination et d'accidents (Mann et al., 1993, ADEME, 2009). La dégradation n'est pas toujours possible, par exemple dans le cas des métaux. L'immobilisation comme l'extraction sont fortement liées à l'accessibilité à la zone polluée. Tandis que le comportement à long terme reste difficile à prévoir pour l'immobilisation, en revanche l'extraction des contaminants permet leur élimination définitive du sol et leur éventuel recyclage, comme par exemple en récupération d'énergie. Les concepts d'intervention, de durabilité et d'optimisation sont particulièrement pertinents dès lors que

l'on considère le coût des actions de remédiation. Par exemple, selon l'analyse coût-bénéfice, le niveau de traitement optimal est celui pour lequel les objectifs sont atteints à coût minimal. Pour un site donné, il est d'abord nécessaire d'obtenir les données permettant d'estimer les conséquences de la contamination. On passe nécessairement par cette phase de caractérisation du site pour déterminer l'étendue de la contamination et pour savoir si une action de remédiation, coûteuse par nature, est pertinente.

Le choix des techniques de traitement découle de la stratégie et se réfère à de nombreux facteurs (propriétés physico-chimiques et concentration des contaminants, efficience à court ou à long terme, réduction de la toxicité ou de la mobilité ou du volume, facilité de mise en œuvre dans le contexte géologique et hydrogéologique, coût, *etc.*) et contraintes (physiques, réglementaires, techniques, économiques et temporels). Pour le traitement de sols contaminés, les techniques les plus fréquemment utilisées sont l'extraction de vapeurs (soil vapor extraction, SVE), la solidification ou stabilisation et le lavage de sol in-situ (Khan et al., 2004; Gavrilescu, 2009). Par la suite, nous allons nous intéresser plus particulièrement au traitement in-situ de zones sources contaminées à la fois par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) classés polluants organiques persistants (POP) et des métaux, lesquels sont, par nature, peu ou pas volatils et non biodégradables. Les POPs ne se dégradent pas suffisamment sur des décennies. Ils attirent particulièrement l'attention parce que, comme les métaux lourds, ils donnent lieu à la bioaccumulation et à la bioamplification dans les chaînes trophiques (UNEP-ADEME, 2005). Dans ce contexte, les méthodes physiques d'extraction sont inefficaces, et des traitements de lixiviation ou d'oxydoréduction des sols sont généralement rapportés (BRGM, 2010). En revanche, les coûts de réactifs apparaissent limiter l'utilisation de ces techniques. Notre démarche va donc consister à réduire ces coûts à travers des stratégies de réutilisation (Wang et Mulligan, 2004 ; Atteia et al., 2013) ou d'utilisation en cascades.

Le lavage de sol sur site (ou ex-situ) et in-situ (soil-flushing) sont deux techniques de lixiviation capables d'extraire les contaminants du sol. Elles diffèrent par le fait que la première nécessite une excavation du sol contaminé. Le lavage de sol ex-situ est beaucoup plus efficace pour extraire les contaminants du fait de la déstructuration mécanique du sol et des effets comme l'attrition, le criblage ou le tamisage. En revanche, l'absence d'excavation, de manipulation et de transport des matériaux contaminés conduisent à de nombreux efforts de recherche pour améliorer le lavage in-situ.

Dans ce travail, nous nous sommes donc particulièrement intéressés au lavage in-situ qui est beaucoup plus difficile à contrôler, en particulier, vis-à-vis de son efficacité. Le lavage de sol in-situ consiste à lessiver les sols, sans excavation, par injection d'agents extractants afin d'extraire les contaminants du sol. Pour les hydrocarbures, on utilise généralement des surfactants en substitution des solvants. Les surfactants ont deux effets (Atteia et al., 2013) : 1) ils réduisent la tension interfaciale entre la phase organique et l'eau et 2) ils augmentent la solubilité des NAPLs (non-aqueous phase liquid) dans l'eau grâce à la formation de micelles. A cause des interactions multiples dans le système sol, polluant, eau et surfactant, ce dernier peut amener une augmentation de solubilité du contaminant organique et en plus, donner lieu au déplacement de la phase non aqueuse, ce qui est néfaste pour celle qui est dense, car elle peut migrer plus profondément. A faibles concentrations de surfactant ($<$ concentration micellaire critique (CMC)), les contaminants organiques sont présents autour de leur limite de solubilité dans l'eau. Au-delà de la CMC, les surfactants se trouvent principalement sous la forme de micelles. Plus ces dernières sont nombreuses, plus grandes sont la solubilité des contaminants organiques hydrophobes et leur biodégradabilité (Cheah et al., 1998). Pour les cations métalliques, l'extraction se fait par lixiviation à l'aide d'acides ou de molécules chélatantes (Dermont et al., 2008; Ahmed Mohamed et al., 2013; Effligenir et al., 2013). Néanmoins, des quantités très élevées de produits actifs par rapport aux contaminants extraits sont souvent rapportées dans la littérature, dû notamment à l'accessibilité des zones de faible perméabilité (Atteia et al., 2013). Il est donc nécessaire d'améliorer les propriétés des fluides de flushing pour un traitement plus homogène et plus efficace des sols.

Le traitement des sols par flushing comporte des risques spécifiques de dissémination des contaminants dans les eaux de nappe ou de surface. De plus, les fuites accidentelles à partir du stockage des lixiviats de sols peuvent constituer des menaces pour l'environnement. C'est pourquoi une préparation adéquate du terrain mettant en œuvre des barrières physiques et hydrauliques (Figure 1) est nécessaire pour prévenir ces risques.

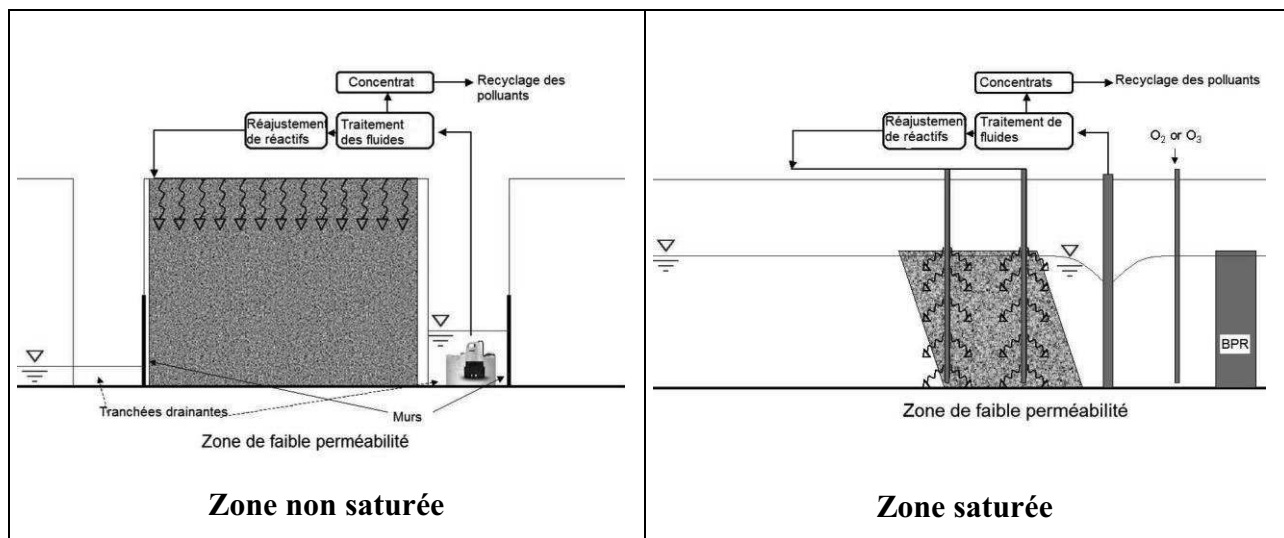


Figure 1 : Installations de lavage in-situ en zones non saturée et saturée.

Le lavage de sol en mode flushing apparaît parmi les techniques les plus économiques (Caliman et al., 2011). En revanche, les coûts de réactifs assez élevés (par ex. 1600 €/T dans le cas d'un surfactant) pourraient être réduits si leur réutilisation devenait possible. Par ailleurs, un coût non négligeable est lié à la gestion des lixiviats, sachant que leur gestion hors site est de l'ordre de 100 €/T et que leur volume peut être considérable du fait de la solubilité modérée des contaminants, de leur cinétique d'extraction lente et de leur possible dilution au contact des eaux de nappe. Il apparaît donc nécessaire de séparer et concentrer les polluants via un traitement sur site visant à récupérer les produits actifs et à recycler les effluents liquides.

Il est à noter que cette thèse est financée par le projet Européen TIMBRE (Tailored IMprovement of Brownfield Regeneration in Europe) du 7^{ème} Programme Cadre du Développement et de la recherche (PCRD) qui a pour principal objectif d'aider les différentes parties prenantes en leur fournissant des approches, des outils techniques et scientifiques innovants et durables pour la planification de la remédiation et de la régénération de friches industrielles. Ce projet est destiné à améliorer l'évaluation intégrée des possibilités de régénération des mégasites particuliers et à faciliter leur gestion. Il réunit des partenaires scientifiques (universités de Bucarest, du Danemark, de Franche-Comté, de Venise, instituts et centres de recherche de l'environnement de République Tchèque, de Pologne et de Tübingen en Allemagne) et industriels (SolGeo AG, Geo-log GmbH, GeoExperts, Zabar Group, GESA GmbH et JENA-GEOS®-Ingenieurbüro GmbH). En outre, le projet est suivi par un comité d'experts internationaux reconnus. Reparti en huit thématiques (Figure 2), il

comprend la collecte d'informations disponibles concernant les processus de régénération des friches industrielles, l'identification et l'évaluation de pratiques spécifiques au site et de leurs racines culturelles, l'évaluation des principales caractéristiques des processus de régénération des friches (histoire, utilisation antérieure des lieux, *etc.*), la faisabilité des technologies de remédiation, la régénération des structures et des matériaux déjà existants, la mise en place d'un site web pour la planification intégrée et l'évaluation des options de régénération des friches industrielles, la diffusion de ces informations et enfin la gestion et la coordination globale du projet dans son ensemble.

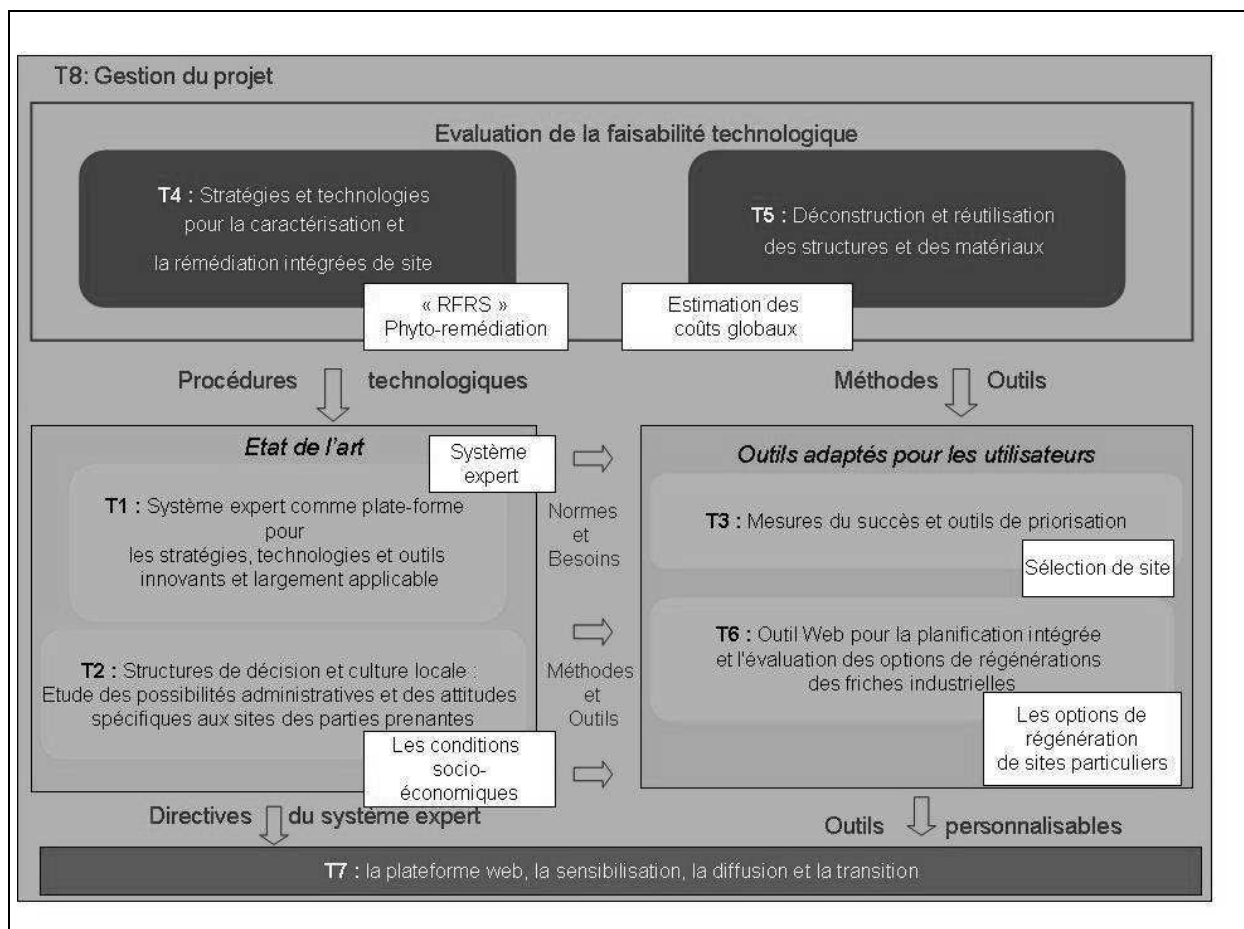


Figure 2 : Logigramme du projet TIMBRE.

C'est dans ce cadre que s'inscrit mon travail de thèse. Dans le contexte actuel d'urbanisation croissante, la réhabilitation des friches industrielles est devenue une nécessité. Les approches de remédiation de sols sont fondées sur des technologies vertes et le développement durable, lequel implique la réutilisation et le recyclage des matériaux.

Les objectifs de mon travail de thèse sont :

- d'améliorer l'efficacité du lavage de sol in-situ en proposant de nouveaux fluides (les mousses) et/ou en combinant des traitements,

- d'explorer les possibilités de réutilisation des fluides de remédiation de sols (RFRS) dans le but de réduire les impacts sur l'environnement et les coûts opérationnels,
- d'évaluer l'intérêt de cette approche à travers des bilans quantitatifs.

L'évaluation sera menée sur des sols contaminés offrant un large spectre de propriétés (géologiques, concentration et type de polluants...) à l'échelle du laboratoire et in-situ sur deux sites pollués (conformément aux exigences du projet).

Le mémoire de thèse est structuré en trois chapitres.

Le premier est consacré au traitement d'un sol sableux modérément contaminé par des créosotes, avec des fluides réutilisables. Ce sol provient d'un ancien site de préservation de bois situé à Solec Kujawski en Pologne. Après une introduction présentant l'état de l'art et les objectifs de l'étude, le chapitre se décline en 5 parties consacrées respectivement :

- à des généralités sur les mousses de surfactant et les techniques de traitement des lixiviats pollués
- au site de Solec Kujawski et aux caractéristiques du sol historiquement contaminé
- aux matériel et méthodes analytiques utilisées
- aux résultats obtenus au laboratoire sur la mobilisation d'hydrocarbures dans le sol contaminé par des créosotes ("étude au laboratoire")
- à l'évaluation des techniques sélectionnées au laboratoire sur le site de Solec Kujawski ("étude sur le terrain").

Le deuxième chapitre est dédié au traitement d'un sol argileux fortement contaminé par un résiduel de phase liquide non aqueuse et des métaux. Ce sol provient d'un ancien site sidérurgique situé à Hunedoara en Roumanie. Après une introduction présentant l'état de l'art et les objectifs de l'étude, le chapitre se divise en 5 parties dédiées respectivement :

- au traitement par oxydation chimique in-situ
- au site d'Hunedoara et aux caractéristiques du sol historiquement contaminé
- aux matériel et méthodes analytiques utilisées
- aux résultats acquis au laboratoire sur le sol du site ("étude au laboratoire")
- à l'évaluation du traitement à l'échelle du terrain réalisée sur le site d'Hunedoara ("étude sur le terrain").

Le troisième chapitre, présenté sous forme d'un recueil de 2 publications, concerne le traitement de sols contaminés par des métaux. Plus précisément, il aborde la réutilisation de solutions d'agents chélatants de type polyaminocarboxylate pour extraire puis précipiter des cations métalliques divalents.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats, présente des bilans économiques sur la répartition des coûts opérationnels et globaux, apporte une évaluation des approches étudiées et ouvre des perspectives.

Chapitre 1

Traitement d'un sol contaminé par des créosotes avec des fluides réutilisables

Introduction

La contamination de sols de sites de préservation du bois par des polluants organiques tels que la créosote est le résultat d'une accumulation quotidienne de la pollution générée par les activités industrielles sur une longue période. Ces sols contaminés présentent un intérêt particulier pour les autorités sanitaires en raison du danger qu'ils présentent pour la santé humaine. En effet, en tant que zone source par nature difficilement biodégradable, ils constituent des foyers de dissémination à long terme. Ils sont une menace sérieuse pour l'homme et les animaux à travers la contamination de la chaîne alimentaire, la pollution atmosphérique et celle des eaux souterraines. La sauvegarde et la réutilisation de ces ressources nécessitent donc de traiter prioritairement les sources de contamination.

La créosote est un mélange de plus de 300 hydrocarbures issus de la distillation de goudrons de houille produit dans un four à coke (US EPA, 1990). Elle a principalement été utilisée pour la préservation des traverses de chemin de fer et les poteaux téléphoniques ou électriques. La durée de vie du bois traité passe ainsi de 7 ans à plus de 40 ans (Luxford et al., 1951). Aujourd'hui, l'utilisation de la créosote a été bannie dans de nombreux pays depuis que la directive de la commission européenne de 2001 (2001/90/CE) a classé la créosote comme (géno) toxique, cancérigène pour l'homme et persistant dans l'environnement.

Parmi les hydrocarbures les plus toxiques présents dans la créosote et classés POP (Zhang, 2007), on trouve les HAP, le groupe du benzène, toluène, éthyle-benzène et xylènes (BTEX) et les alkylphénols (US EPA, 1990) dont les structures et les caractéristiques physico-chimiques sont données en annexes 1, 2a et 2b. Ces composés peu polaires sont plus ou moins fortement adsorbés via différents processus physico-chimiques (sorption, advection, diffusion et séquestration) dans la matrice du sol (Chefetz et al., 2000; Accardi-Dey et Gschwend, 2002; Zhou et al., 2004; Ettler et al., 2005). Les HAP, dont la structure des 16 composés classés comme POP par l'US EPA est donnée en annexe 1, peuvent représenter jusqu'à 90 % du mélange. A l'exception du naphthalène, les HAP sont des composés peu volatils dont les températures d'ébullition sont supérieures à 300 °C. Ils sont donc très difficiles à extraire en phase vapeur. Très peu solubles dans l'eau (10^{-4} -30 mg l⁻¹), ils sont donc peu mobiles et difficiles à extraire. Ce sont des produits « plongeants » (densité = 1,1-1,3) qui s'enfoncent lentement en zone saturée (ZS) jusqu'au substratum et contaminent durablement les eaux souterraines (Karthikeyan et Bhandari, 2001). A l'état liquide, ils

forment des phases denses non solubles à l'eau (DNAPL, dense non-aqueous phase liquid), particulièrement difficiles à traiter (Wild et Jones, 1995; Wilcke, 2000).

Le soil-flushing consiste à laver le sol avec une phase aqueuse contenant des additifs (surfactants, co-solvants, *etc.*) pour solubiliser les DNAPL et réduire la durée du traitement.

L'examen de la littérature montre que l'efficacité du soil-flushing est très variable d'une étude à l'autre. Ces performances très contrastées ont été attribuées :

- 1) à la difficulté à solubiliser les contaminants due à la forte tension interfaciale avec l'eau et à leur forte interaction avec les sols,
- 2) à l'hétérogénéité du milieu poreux avec le passage préférentiel des solutions dans les zones de plus grande perméabilité (Atteia et al., 2013). D'une part, les contaminants hydrophobes ont tendance à se loger dans les petits pores d'où la nécessité d'appliquer une pression supérieure à la pression capillaire pour les déloger. D'autre part, l'eau circule mal dans les pores rendus hydrophobes par les contaminants, ce qui induit des chemins préférentiels et
- 3) au degré de saturation du sol par la NAPL dont l'efficacité d'élimination est liée à la loi d'action de masse. Ainsi, on mentionne des rapports de 100 entre réactif et polluant lorsque les réactifs sont utilisés seuls, ce qui nécessite de récupérer et traiter des volumes d'effluents liquide considérables. En revanche, ces rapports peuvent devenir ≤ 5 lorsque les réactifs sont utilisés sous les formes suivantes : microémulsions, mousses ou en combinaison avec de gros polymères. Nous n'avons pas souhaité nous engager sur la voie des microémulsions car celles-ci ne se déplacent pas facilement dans les sols et peuvent contribuer à la stabilisation des contaminants et à l'augmentation du volume pollué. Les mousses comme les solutions de polymère améliorent l'efficacité du lavage grâce à l'augmentation importante de la viscosité du fluide qui induit le phénomène de 'front flattening'. Ce phénomène fait que les vitesses dans les petits et les gros pores deviennent comparables et les petits se trouvent donc mieux balayés par le fluide (Robert et al, 2006). A la différence des polymères, peu d'études rapportent l'utilisation de mousses pour extraire les contaminants et aucune n'a rapporté leur utilisation pour extraire des HAP.

Ce chapitre est divisé en cinq parties : la première présente des généralités sur les mousses de surfactant et les outils de traitement des lixiviats pollués, la deuxième concerne le site-test et les caractéristiques du sol contaminé, la troisième porte sur le matériel et les méthodes analytiques utilisées, la quatrième présente les résultats acquis au laboratoire et la dernière est consacrée à l'évaluation des techniques sélectionnées au laboratoire sur le site de

Solec Kujawski. La conclusion de ce chapitre donne une synthèse de l'ensemble des résultats acquis à l'échelle du laboratoire et sur le terrain.

1. Généralités sur les mousses de surfactants et les techniques de traitement des lixiviats pollués

L'élimination des zones sources s'appuie sur des stratégies alternatives d'enlèvement, d'immobilisation, de dégradation et d'extraction. L'excavation des sols pollués a longtemps été la solution de référence pour l'élimination des zones sources en réhabilitation de sites. Elle peut effectivement permettre une élimination définitive et rapide du problème. Toutefois, elle est désormais limitée à certaines situations et souffre de quelques inconvénients : limites d'accessibilité (profondeur < 7 m, zones non saturées (ZNS)), risques liés à la manipulation des polluants, coûts de transport et de gestion (Mann et al., 1993). Les solutions de gestion des sols contaminés par des polluants organiques comprennent essentiellement le stockage en décharge pour déchets dangereux, les traitements thermiques ou les biopiles (Khan et al., 2004; ADEME, 2009; Colombano et al., 2010). Actuellement, le traitement in-situ de sols est préféré et recommandé (ADEME, 2009) dû à l'absence d'excavation, de manipulation et de transport. Cependant, il est beaucoup plus difficile d'en contrôler l'efficacité par rapport aux traitements ex-situ. Le traitement in-situ des zones sources consiste à éliminer ou à maîtriser la menace qu'elles représentent. En outre, l'élimination de la zone source s'appuie généralement sur un train de technologies, chacune ayant ses propres performances. Pour citer les plus courantes, le pompage permet de récupérer les contaminants libres en phase liquide. Le venting (ou sparging en ZS) et la désorption thermique sont très utilisés (ADEME, 2009; Khan et al., 2004) pour extraire les contaminants organiques volatils (COV). Pour les contaminants organiques non volatils (CONV) et/ou semi-volatils (COSV) comme les HAP, l'oxydoréduction peut être menée pour les transformer en métabolites moins dangereux, plus mobiles et plus biodégradables. Le lavage de sol permet de mobiliser les contaminants avant traitement (Barnforth et Singleton, 2005; Lee et al., 2005 ; Svab et al., 2009). Pour ce faire, on utilise généralement des surfactants. Grâce à leurs propriétés tensio-actives, ces agents sont capables d'abaisser la tension interfaciale entre la phase liquide non-aqueuse (NAPL) et l'eau, et ainsi d'améliorer la mobilisation des contaminants (Martel et Gélinas, 1996; Cheah et al., 1998; Mulligan et al., 2001; Paria, 2008). La solubilité des contaminants augmente fortement au-delà de la CMC, concentration libre minimale pour laquelle les surfactants s'assemblent sous la forme de micelles. Ces édifices sont capables de piéger les contaminants organiques et conduisent à la formation de microémulsions en phase aqueuse.

Cependant, l'efficacité du traitement in-situ de sols peut être entravée par la difficulté à garantir un traitement homogène du milieu (Hyman et Dupont, 2001; ADEME, 2009). Cette difficulté est liée à l'anisotropie du sol, et les solutions injectées circulent préférentiellement dans les zones de plus grande perméabilité. En milieu non saturé, la propagation des solutions est le résultat de la gravité, de la perméabilité et des forces capillaires. Il est donc essentiel d'évaluer de nouveaux fluides qui permettent une circulation plus homogène dans le milieu à traiter.

1.1. Mousses de surfactants

Les mousses sont des dispersions métastables de gaz dans des liquides, où le milieu gazeux est entouré de films liquides appelés films de mousse et minces d'une dizaine, voire d'une centaine de nm (Figure 3).

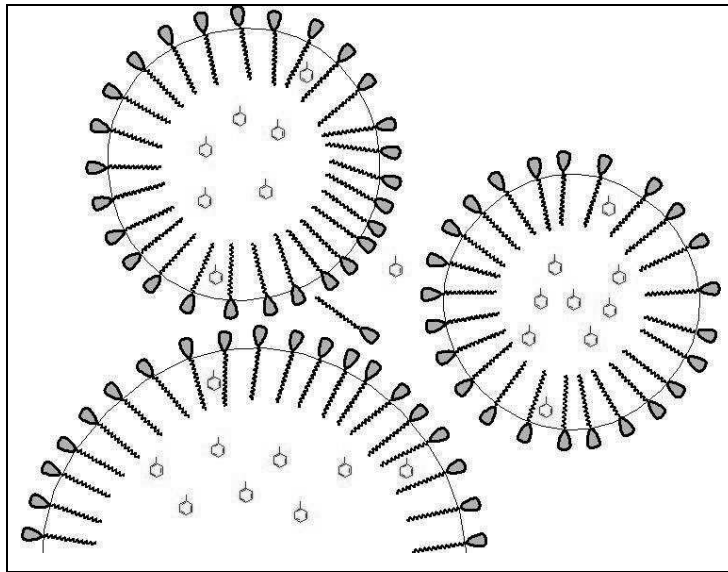


Figure 3 : Schéma de mousse de surfactant

Les mousses sont stabilisées par des surfactants ou des nanoparticules et leur durée de vie peut atteindre des années (Hunter et al., 2008; Zimmerman et al., 2011). Elles sont largement utilisées dans l'industrie pétrolière en récupération améliorée (Enhanced Oil Recovery) (Farajzadeh et al., 2012). En effet, elles améliorent considérablement l'efficacité du balayage gazeux utilisé pour chasser les hydrocarbures pétroliers, en réduisant la mobilité du gaz et en empêchant qu'il ne quitte aisément le milieu poreux. Récemment, les mousses ont été proposées comme outil de traitement de sols pollués. Couto et al. (2009) ont montré

que l'efficacité et l'homogénéité de l'extraction de diesel dans des sables par des mousses sont beaucoup plus élevées que celles obtenues par des solutions des mêmes surfactants. Mulligan et Eftekhari (2003) ont montré que l'utilisation d'une solution de surfactant sous forme de mousse est plus efficace pour extraire le penta-chloro phénol (PCP) dans des sables et des limons. De plus, le bilan de matière a montré qu'une fraction significative de ce contaminant faiblement volatil avait été mobilisée dans la phase gazeuse des mousses.

Par ailleurs, toute mobilisation génère un risque de dissémination et d'aggravation de la pollution des eaux souterraines. Il est donc indispensable de les traiter. Toutefois, les coûts liés aux grands volumes de sol et d'effluents à traiter, limitent les opérations de remédiation. Réutiliser les réactifs de traitement (eau, surfactant) est donc une nécessité pour encourager ces techniques de traitement intensives. Des auteurs ont proposé la précipitation par des sels multivalents (Lopez-Vizcaino et al., 2012), l'extraction liquide-liquide (Von Lau et al., 2014) et la filtration (Wang et Mulligan, 2004) comme moyens de récupération des réactifs de lavage.

1.2. Techniques de traitement des lixiviats pollués

Les coûts de traitement de lixiviats de sols contaminés sont élevés car cela nécessite des équipements, du fonctionnement, des suivis analytiques et bien souvent des produits chimiques. La régénération des eaux contaminées pour une réutilisation est un principe fondamental de développement durable, pour une gestion améliorée de l'eau et la réduction des impacts environnementaux comme le stress hydrique (Henze et al., 2001). En même temps, une réduction des dépenses globales peut être obtenue à travers la réutilisation des fluides de lavage et le recyclage des solutions traitées. Ce recyclage peut aussi bien concerner du lavage du matériel, du rinçage et les déchets liquides concentrés. De nombreux outils de traitement existent. En revanche, peu permettent la réutilisation des solutions traitées sous la forme d'une chaîne de traitement simple et économique. En outre, le choix des procédés de traitement des effluents dépend nécessairement du type, de la biodégradabilité, de la toxicité, de la concentration, de la variabilité de l'effluent et du débit à traiter. En tenant compte de toutes ces caractéristiques, des techniques physico-chimiques ou biologiques peuvent être envisagées pour traiter un effluent afin de pouvoir le réutiliser, ou en fin de traitement, de le rejeter dans le milieu naturel.

Pour la régénération et le recyclage des lixiviats contaminés, nous avons donc testé plusieurs voies de traitement : la séparation membranaire, la séparation par neutralisation-

floculation, l'extraction liquide-liquide et la biodégradation. Nous ne rentrerons pas dans les détails de l'évapo-concentration car elle n'est pas réalisable sur ce type d'effluent qui mousse très facilement.

1.2.1. Séparation membranaire

D'une manière générale, les procédés baro-membranaires permettent de séparer et concentrer des solutés ou solides au moyen d'une barrière physique. La force de transfert est un gradient de pression hydrostatique appliquée à travers la membrane. On en distingue 4 selon la taille des pores des membranes (cf. annexe 3).

Par ailleurs, il existe une grande variété de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature chimique (organique ou minérale), leur structure (poreuse, dense, symétrique, asymétrique et composite) et leur géométrie (tubulaire, plane, spiralée, *etc.*).

Les membranes organiques dites de première génération présentent une structure homogène sur une épaisseur de 50 à 200 μm . Elles sont à base de cellulose et dérivés (Mafart et al., 1992). Afin de réduire la résistance hydraulique de ces membranes et donc de gagner en flux de perméat, une deuxième génération de membranes est apparue, appelée membranes asymétriques où un fin film séparatif (0,1-1 μm) est déposé sur une couche support pour résister à la mise en pression. Enfin, pour les pressions très élevées, une troisième génération est apparue appelée membranes composites pour lesquelles on observe une couche de porosité intermédiaire entre la couche séparative ultrafine (0,1 μm) et la couche support macroporeuse. Les nouveaux matériaux sont constitués de polymères de synthèse (polyéthersulfone, polyamides, polycarbonates, *etc.*).

Les membranes minérales sont constituées à base de matériaux céramiques comme l'alumine (Al_2O_3), le titane (TiO_2) ou encore le zirconium (ZrO_2). Elles sont généralement plus résistantes mécaniquement, chimiquement et thermiquement que les membranes organiques (Hsieh et al., 1996, Chaufer et al., 2000). Malgré ces avantages, les membranes organiques demeurent les plus utilisés en raison de leur coût de production faible.

1.2.2. Neutralisation-floculation

La neutralisation-floculation est un procédé couramment utilisé en traitement d'eaux polluées. Ce procédé permet en effet de se débarrasser des matières en suspensions (MES) et des particules colloïdales dont les vitesses de décantation (ou sédimentation) ne sont pas

compatibles avec un décanteur (vitesse descendante entre 1 et 10 m h⁻¹). Ces matières en suspension ou colloïdales peuvent être constituées de matière organique (MO) et/ou inorganique. Le traitement permet alors d'abaisser la pollution (MES, DCO, métaux). Ce procédé implique d'abord l'ajout d'un coagulant (sels multivalents de Fe³⁺ ou d'Al³⁺ ou des polyélectrolytes cationiques) qui déstabilise les particules colloïdales initialement chargées négativement en général. Or, la vitesse de séparation d'une particule plongée dans un liquide dépend de sa taille et de sa différence de masse volumique par rapport à la solution (Degrémond, 2005). On fait donc grossir la taille des particules neutralisées par pontage lors de l'ajout d'un gros polymère peu soluble qui est le floculant. Les performances peuvent être influencées par plusieurs facteurs comme la dose de coagulant, la présence de sels dissous, le potentiel ζ des particules, la température, le pH, l'alcalinité et la vitesse d'agitation (qui doit favoriser la rencontre des particules sans cisailer les flocs formés).

1.2.3. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet de déplacer les constituants d'une solution aqueuse dans un solvant organique non miscible. Le principe est simple et dépend du choix du solvant (polaire ou apolaire). Il doit présenter dans notre cas une forte affinité pour les hydrocarbures (Hu et al., 2005; Kentish et al., 2001). Cependant, la méthode ne permet pas de traiter d'importants volumes de solution. Toutefois, Kentish et al. (2001) ont conclu que l'extraction liquide-liquide est un moyen efficace et économiquement intéressant pour récupérer et recycler des hydrocarbures dissous dans des effluents très chargés.

1.2.4. Biodégradation

La voie biologique (Henze et al., 2001) basée sur l'utilisation de différents organismes comme les bactéries (Singh et al., 2006; Pandey et al., 2007), les champignons (Yan et al., 2003), les enzymes (Couto et al., 2006), les algues (Munoz et al., 2006) et les roseaux (Waranusantigul et al., 2003) a un rôle essentiel dans la lutte contre la pollution. L'utilisation d'un procédé biologique nécessite, dans la plupart des cas, une caractérisation précise de l'effluent d'un point de vue physico-chimique et microbiologique. En effet, cette stratégie qui utilise les capacités oxydantes de micro-organismes convient au traitement d'effluents à faible DCO contenant des polluants oxydables biodégradables et surtout non toxiques (Robinson et

al., 2001; Fu et Viraraghavan, 2001). Le choix du type de microorganisme à utiliser dépend du type de polluant à détruire et du volume d'effluent à traiter. Son efficacité est aussi liée à la durée du traitement. Van der Zee (2005) avait suggéré l'utilisation de séquences anaérobie (ou anoxie)-aérobie pour dégrader efficacement des molécules récalcitrantes comme les dérivés de HAP. Le principal inconvénient de cette stratégie est qu'elle ne permet pas de récupérer les substances actives dans les solutions traitées. En revanche, elle peut permettre d'atteindre les normes de rejet dans le milieu environnemental. La récalcitrance de l'effluent peut éventuellement être réduite par pré-oxydation à l'ozone (Degrémond, 2005).

2. Site de Solec Kujawski et caractérisation du sol

La caractérisation d'un site est une phase préliminaire primordiale pour identifier les zones polluées, comprendre leurs interactions avec le milieu extérieur, évaluer les risques et décider d'une éventuelle action de remédiation (Paria, 2008; Caliman et al., 2011). Elle consiste à collecter des données historiques, hydrogéologiques, géologiques et géochimiques du site, à identifier et caractériser les contaminants (nature, forme, propriétés physico-chimiques, volumes, concentrations), leurs modes de transport ainsi que leurs transformations et à caractériser les milieux à risque.

2.1. Description du site et historique des campagnes d'étude

La friche industrielle sélectionnée pour notre étude est le site de Solec Kujawski en Pologne. Ce site d'une surface de 13 ha a abrité une usine d'imprégnation du bois de 1876 à 2001. Le principal agent de préservation du bois utilisé était la créosote. Sur les 13 ha, 4 ont été très contaminés par ce produit. La friche se trouve non loin de la ville de Solec Kujawski et les habitations les plus proches (bâtiments résidentiels) se trouvent à moins de 350 m de la zone source. Le fleuve Vistule se trouve à 750 m de cette zone (Figure 4).

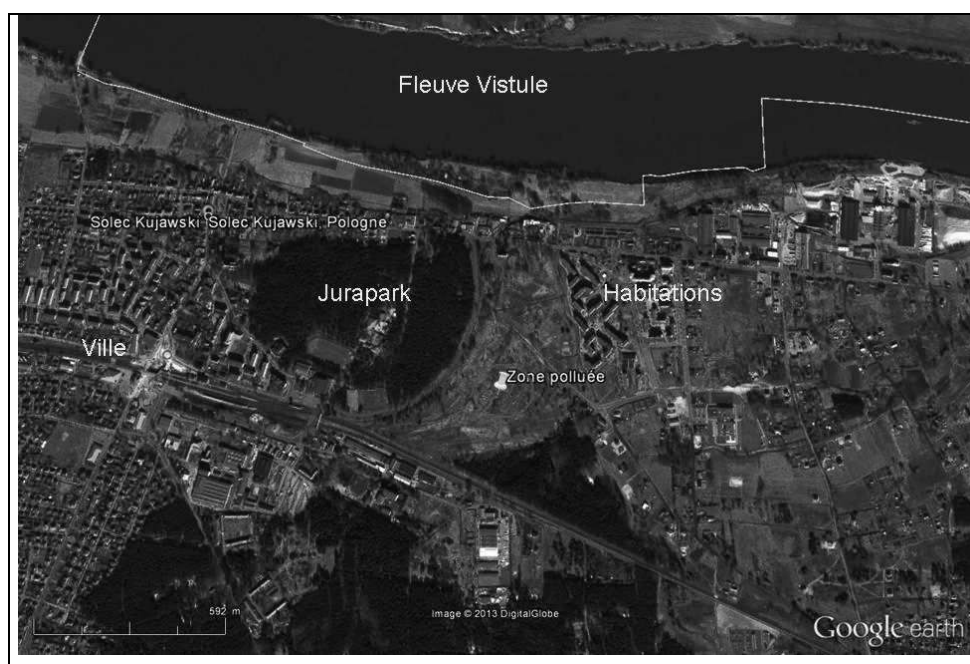


Figure 4 : Image satellite de la zone périphérique à la friche industrielle de Solec Kujawski.

Le bois traité était utilisé comme traverses de chemin de fer. En plus de la créosote, des sels de cuivre ont également été utilisés dans le traitement du bois.

Depuis 1980, la pollution du sol et des eaux souterraines par des créosotes a été observée. Par ailleurs, après la fermeture, en 2004, de l'usine de traitement du bois, il avait été décidé de démolir trois anciens réservoirs (en acier) de stockage de la créosote pour les vendre au poids du métal. Cependant, la créosote restante après excavation des réservoirs avait été déversée sur le sol, donnant lieu à des zones sombres et noires chargées en créosote.

Plusieurs études ont été conduites sur le site en une dizaine d'années. En 2009, l'entreprise Ekolab a évalué la conductivité hydraulique (K) du sol et divers paramètres chimiques du sous-sol. En 2010, la société OmegaTech Ramboll a mené une première étude hydrogéologique au moyen de quatre piézomètres de surveillance dont la position sur le site est indiquée sur la Figure 5. Les eaux souterraines se situent à environ 3,4 m de profondeur à partir de la surface du sol. Le niveau des eaux souterraines mesuré en 2010 par rapport au niveau de la mer est indiqué sur les Figures 4 et 5. Le gradient hydraulique (g_H) a montré que les eaux souterraines s'écoulent dans la direction nord-nord-est. Pour l'écoulement des eaux souterraines aux abords de la NAPL, les valeurs de g_H calculées à partir des données de la Figure 6 sont comprises entre $2,79$ et $4,05 \times 10^{-3}$.

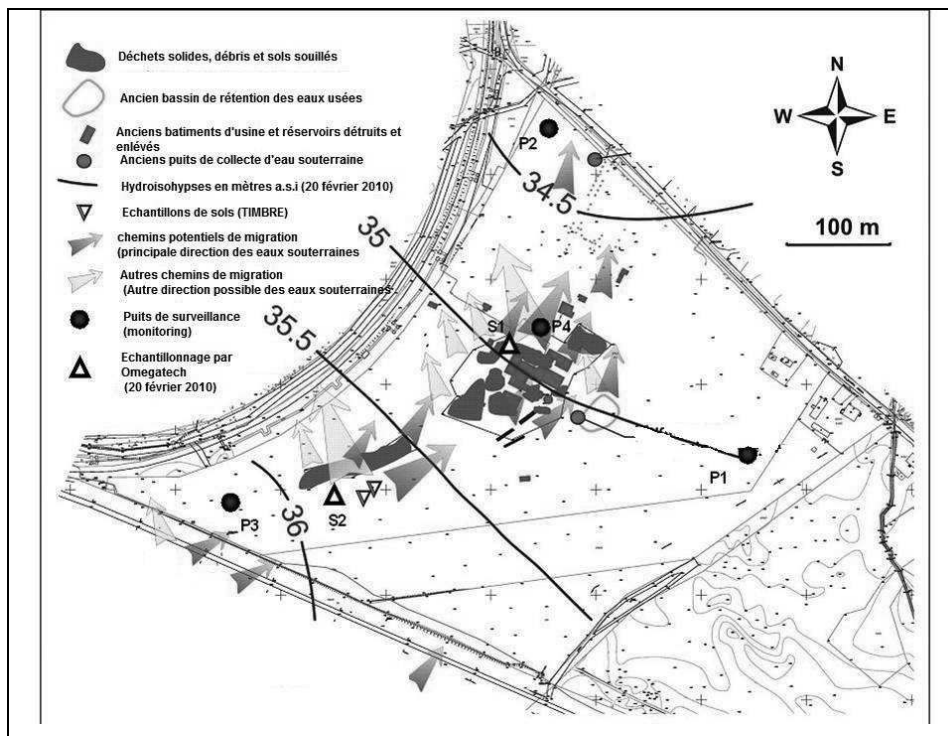


Figure 5 : Carte de la friche industrielle montrant la situation des eaux souterraines et les points de prélèvement des échantillons de sol. P1 à P4 : piézomètres de surveillance.

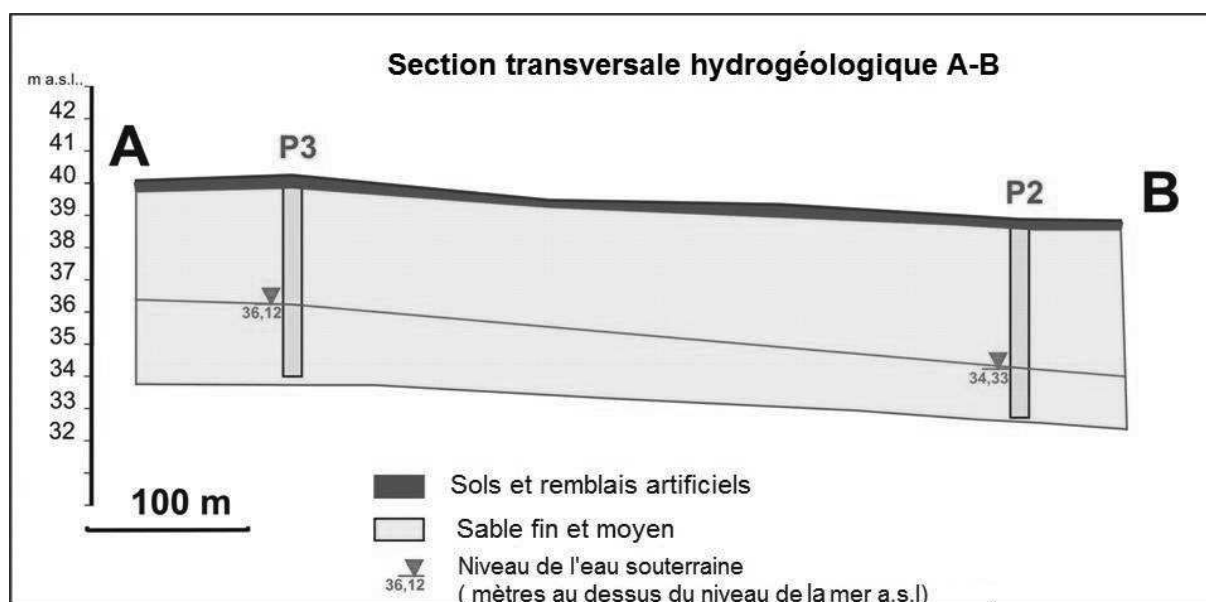


Figure 6 : Section transversale hydrogéologique sur la ligne joignant les piézomètres P2 et P3.

La variation verticale des concentrations en HAP, BTEX, alkylphénols et métaux a été mesurée aux positions S1 et S2 indiquées sur la Figure 5. Ces concentrations ont également été mesurées dans les matériaux issus des bâtiments et la fraction non polluée a été recyclée comme matériaux de construction. Enfin, suite aux tests microbiologiques menés par la Société INOCRE (Allemagne), un plan de bioremédiation sur site des matériaux excavés a été élaboré par la société GeoLogik. Il doit être mis en œuvre en 2014 et utilisera un broyage mécanique et un lavage à l'aide d'une solution de lauryle bétaine (LB).

En Novembre 2011, nous avons effectué une reconnaissance de la zone polluée. Cinq échantillons de sol d'un kilogramme chacun ont été prélevés entre 0,5 et 3 m de profondeur, aux positions indiquées près de S2 (V) sur la Figure 5. Cette zone était l'ancien quai de chargement des bois imprégnés.

2.2. Caractéristiques physico-chimiques du sol contaminé

La granulométrie permet de déterminer la distribution de taille des particules minérales en différenciant les argiles ($< 2 \mu\text{m}$) des limons ($2 < d < 50 \mu\text{m}$) et des sables ($50 < d < 2000 \mu\text{m}$).

Expérimentalement, on procède au classement des grains sur une série de tamis emboîtés les uns dans les autres. Les dimensions des mailles des tamis sont décroissantes du haut vers le bas. Le granulat est placé sur le tamis le plus haut et, par vibrations, on répartit les grains sur les différents tamis selon leur taille.

Les résultats d'analyse granulométrique ont montré que la nature du sol du site est alluviale et sablonneuse (Tableau 1). Ceci s'explique par le fait que la zone se trouve non loin de la Vistule.

A partir des résultats des prélèvements et des mesures granulométriques effectuées par le laboratoire Ekolab en 2010, nous avons estimé la conductivité hydraulique K du sol. Soixante échantillons de sol (0,7 à 1,1 kg chacun) ont été prélevés depuis la surface jusqu'à une profondeur de 6 m. La valeur de K a été estimée à partir de l'analyse de la taille des particules dans les échantillons de sol en utilisant l'équation de Carman-Kozeny (Bear, 1972) pour chaque échantillon :

$$K = \frac{\rho g}{\eta} 8,3 \times 10^{-3} \frac{\phi_{sol}^3}{(1 - \phi_{sol})^2} d_{10}^2 \quad (1)$$

où ρ_{sol} désigne la masse volumique du sol, g l'accélération gravitationnelle, η_{eau} la viscosité de l'eau, ϕ_{sol} la porosité du sol et d_{10} la taille correspondant à la valeur seuil de la partie la plus faible pour laquelle on obtient une fraction volumique du sol égale à 10 %.

La conductivité K estimée varie entre $1,04 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (valeur minimale) et $7,26 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (valeur maximale), avec une moyenne géométrique de $1,69 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Cette gamme de valeurs correspond à celle retrouvée dans du sable fin (Coduto, 1999). D'autre part, la variation de K avec la profondeur est présentée sur la Figure 7. L'analyse de la variance (ANOVA) indique que les valeurs de K ne sont pas significativement différentes en fonction de la profondeur dans le sol, comme pour la distribution de tailles des particules du sol.

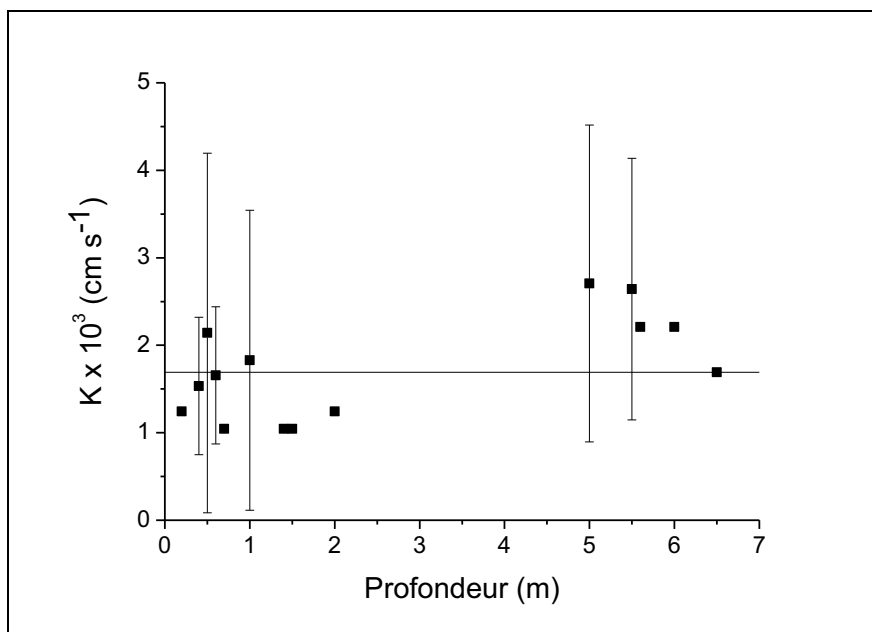


Figure 7 : Conductivité hydraulique K du sol en fonction de la profondeur.

Les mesures de pH et de conductivité ionique (σ) ont été effectuées à l'aide d'une sonde pH InLab Cool et d'une cellule de conductivité ABS. Avant toute mesure, le pH/conductimètre C561 a été étalonné avec des solutions tampon (pH 4, 7 et 10) et une solution de KCl à 0,01 M ($\sigma = 1,413 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25 °C). Le pH du sol a été mesuré dans le surnageant après un lavage en batch de 24 heures à l'eau déminéralisée (ED) dans un rapport massique solution/sol égal à 10. Enfin la porosité du sol (ϕ_{sol}) a été évaluée dans une colonne cylindrique à l'aide de l'Eq. 2. Elle a été obtenue en divisant le volume poreux accessible à l'eau (V_p) par le volume total occupé par le sol dans la colonne (V_{cy}).

$$\phi_{\text{sol}} = \frac{V_p}{V_{\text{cy}}} \quad (2)$$

V_p a été déterminé par pesée différentielle avant et après saturation de la colonne en eau. Les résultats de ces mesures physiques (granulométrie, porosité, conductivité ionique et pH) sont rassemblés dans le Tableau 1. On observe que le pH devient un peu plus acide dans la ZS où l'on observe une forte concentration en TPH. Cette forte concentration est due à la phase flottante dite phase liquide légère non-aqueuse (LNAPL) échantillonnée à la limite des deux zones ZS et ZNS. Le manque d'eau et la toxicité élevée des phases pures d'hydrocarbures sont peu propices à leur biodégradation. Des teneurs moyennes en TPH de 8 à 10 g par kilogramme de sol ont été mesurées autour de S2.

| Paramètres | pH | σ ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | Porosité moyenne (\pm dév. std) | Répartition de la taille des particules du sol en pourcentage massique (%) (indice de confiance de 95 %) | |
|---|------|---------------------------------------|--|---|------------------|
| Sol propre en surface | 6,15 | 0,5 | $0,182 \pm 0,073$ | 0 – 0,053 mm | $0,54 \pm 0,17$ |
| Sol modérément pollué en surface | 6,3 | 58 | $0,182 \pm 0,073$ | 0,053 – 0,125 mm | $1,17 \pm 0,31$ |
| | | | | 0,125 – 0,250 mm | $37,09 \pm 5,71$ |
| | | | | 0,250 – 0,500 mm | $48,74 \pm 4,71$ |
| | | | | 0,500 – 1,000 mm | $10,74 \pm 2,32$ |
| ZS à 3,4 m de profondeur (très polluée) | 5,0 | 0,4 | $0,182 \pm 0,073$ | 1 – 2 mm | $1,18 \pm 0,46$ |
| | | | | 2 – 10 mm | $0,52 \pm 0,29$ |
| | | | | 10 – 25 mm | $0,02 \pm 0,02$ |

Tableau 1 : Paramètres physiques des échantillons de sol prélevés en position S2 (Figure 5) lors de la campagne de Novembre 2011.

Par ailleurs, l'écoulement de la créosote se fait principalement suivant l'axe vertical. Ceci indique de faibles forces capillaires et un produit dense (cf. Photo 1).

Les analyses d'échantillons de sols indiquent que les principaux POP sont les HAP, les BTEX et les alkylphénols (cf. annexes 4-6). Les teneurs de ces POP dépassent largement les valeurs seuils de réutilisation fixées par la réglementation polonaise pour les sols (cf. annexe 8).

En ce qui concerne les eaux souterraines, l'article 3.7 de la directive européenne 2006/118/EC du 05 mars 2010, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine en Pologne (à l'exception des eaux minérales naturelles), indique que la somme des HAP ne doit pas excéder $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$. La concentration en benzo(a)pyrène (BAP) ne doit pas dépasser $0,03 \mu\text{g l}^{-1}$. Les BTEX et les alkylphénols ne doivent pas non plus dépasser 0,1 et $0,01 \text{ mg l}^{-1}$, respectivement (FOKS, 2010).



Photo 1 : Coupe transversale du sol pollué

Cependant, ces mêmes polluants ont été détectés dans les eaux souterraines du site à de fortes teneurs, dépassant, dans le cas du BAP, 100 fois la valeur seuil d'intervention (cf. annexe 7). L'indice phénol (IP) mesuré indiquait également une concentration de $6,1 \text{ mg l}^{-1}$, soit 600 fois la valeur seuil fixée par la directive 2006/118/EC. Les métaux ont également été

évalués dans les sols et les eaux souterraines, mais leur teneur reste très faible en deçà des valeurs limites d'intervention (cf. annexe 9).

Six kg de sols contaminés ont pu être ramenés du site de Solec lors de notre campagne d'investigation en novembre 2011, lesquels ont été prélevés à la position choisie pour le pilote de terrain mais à des profondeurs différentes. Un échantillon composite (EC) a été réalisé à partir de l'ensemble des échantillons prélevés sur le terrain afin d'obtenir un sol homogène, indispensable pour la comparaison quantitative des traitements. Sa préparation est donnée au § 3.1. La concentration en TPH, HAP et BTEX dans le sol EC est donnée dans le Tableau 2. On retrouve des concentrations similaires à celles mesurées en 2010 par Omegatech Ramboll. Les HAP sont très stables et ont été peu dégradés en l'absence de conditions favorables (Hurst et al., 1996; Haritash et Kaushik, 2009). En effet, le processus de biodégradation est un phénomène complexe et largement dépendant des conditions influençant l'activité microbienne, à savoir la toxicité des polluants, les conditions environnementales ou la biodisponibilité des éléments nutritifs. Dans les sols, le taux de biodégradation est influencé par la teneur en dioxygène, le pH, la température (Nam et Alexander, 2001), l'humidité et la nature des nutriments (Hurst et al., 1996). Le pH optimal de dégradation par les micro-organismes se situe entre 7 et 7,8, la température optimale est de 20-30 °C et l'humidité du sol doit également être suffisante (25 à 90 %). Certaines bactéries comme les *Pseudomonas* et *Mycobacter* sont capables de dégrader les HAP dans des conditions favorables (Haritash et Kaushik, 2009). Les demi-vies de biodégradation des HAP dans le sol s'étalent d'une dizaine de jours (cas du Fluorène) à des dizaines d'années (cas du BAP). En effet, leur biodégradation est conditionnée par leur solubilité dans l'eau. Elle est donc liée au coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}). La biodégradabilité du composé diminue lorsque K_{ow} augmente (Erickson et al., 2000). Enfin, les concentrations de BTEX dans le sol EC sont inférieures aux valeurs seuils de réutilisation fixées pour les sols. Par conséquent, nous nous sommes focalisés sur l'élimination des TPH et des HAP.

| Paramètres | HAP (mg kg ⁻¹) | BTEX (µg kg ⁻¹) |
|--|------------------------------------|-----------------------------|
| pH du sol = 5,5 | Naphtalène 896 ± 36 | Benzène < 1 |
| | Acénaphthylène 19,9 ± 10 | Toluène < 1 |
| σ (mS cm ⁻¹) = 0,45 | Acénaphthène 648 ± 30 | Ethylbenzène 20 ± 8 |
| | Fluorène 571 ± 19 | Styrène 52 ± 18 |
| K moyen (cm s ⁻¹) = 1,69×10 ⁻³ | Phénanthrène 1430 ± 45 | m-, p-xylène 101 ± 21 |
| | Anthracène 299 ± 22 | o-xylène 86 ± 12 |
| Porosité moyenne = 0,182 ± 0,073 | Fluoranthène 781 ± 24 | BTEX totaux 259 ± 78 |
| | Pyrène 531 ± 18 | |
| TPH (C10-40) = 8340 ± 300 mg kg ⁻¹ | Benzo(a)anthracène 167 ± 31 | |
| | Chrysène 107 ± 33 | |
| | Benzo(b) fluoranthène 19,1 ± 16,5 | |
| | Benzo(k) fluoranthène 69,9 ± 6,7 | |
| | Benzo(a)pyrène 52,6 ± 4,5 | |
| | Dibenzo(a,h)anthracène < 5 | |
| | Benzo(g,h,i)perylène 9,8 ± 1,2 | |
| | Indeno(1,2,3-c,d)pyrène 14,4 ± 6,7 | |
| | HAP totaux 5616 ± 202 | |
| | | |

Tableau 2 : Paramètres physico-chimiques du sol EC.

3. Matériel et Méthodes

3.1. Produits chimiques et échantillons de sols

➤ *Produits chimiques*

Cinq molécules tensioactives ont été évaluées au laboratoire pour la mobilisation des hydrocarbures : la cocamidopropyle bétaine (CB), la cocamidopropyle hydroxysultaine (CHS), la lauryle bétaine (LB), le dodécyle sulfate de sodium (SDS) et le triton X100 (TX100) dont les structures chimiques et les propriétés physico-chimiques sont présentées en annexe 10. Ces surfactants ont été sélectionnés car ils ont un pouvoir moussant très élevé. De plus, on pourra facilement les comparer entre eux, puisque à l'exception du TX100 qui a une queue hydrophobe ramifiée et possède un cycle aromatique, les autres ont tous la même queue linéaire. Les têtes, elles présentent toutes des spécificités (ionique, zwitterionique avec des caractéristiques différentes ou neutre). Les surfactants zwitterioniques ont des CMC très faibles et sont inoffensifs pour l'homme et l'environnement (Holmberg et al., 2002). A titre de comparaison, nous avons choisi le SDS (surfactant anionique) et le TX100 (surfactant neutre) car leur utilisation est large, notamment pour solubiliser et extraire des contaminants organiques (Paria, 2008).

Pour le dosage des TPH, HAP et BTEX contenus dans les échantillons de sols et dans les eaux, nous avons utilisé du n-hexane (qualité GC), de l'acide chlorhydrique concentré (37 %), du florisil (MgSiO_3) et du sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4).

La digestion acide des sols et des eaux pour les mesures de teneur en métaux a été menée en utilisant de l'eau régale. Enfin, le dosage des surfactants en phase liquide par titrage colorimétrique a nécessité l'utilisation d'acide sulfurique, de la soude, du dihydrogénophosphate de sodium, du bleu de méthylène, de l'alizarine et du chloroforme. Les références de l'ensemble des produits et des réactifs chimiques utilisés sont rassemblées en annexe 11.

➤ *Echantillons de sols*

Les essais au laboratoire ont été réalisés à partir du sol EC. Le sol EC a été obtenu par mélange de différents échantillons de sols sous hotte (mélangeur mécanique labor-technik

RW20n, IKA) pendant 10 min à 120 tours par minute (rpm). Les échantillons de sols correspondent à des prélèvements effectués à différentes profondeurs allant jusque dans la zone saturée à 3,4 m. De plus, un échantillon de sol (0-0,02 m de profondeur) a également été prélevé depuis un monticule de sol souillé et chargé en TPH. Ces échantillons de sols ont été homogénéisés et conservés à -20 °C à l'abri de la lumière. Avant toute utilisation, les sols congelés ont été laissés dans une soupière de dessiccation hermétiquement fermée afin d'éviter qu'ils ne s'hydratent durant leur équilibrage thermique. La caractérisation chimique du sol EC a été réalisée à partir des techniques normalisées AFNOR (1994).

3.2. Méthodes analytiques

3.2.1. Analyse de la teneur en hydrocarbures pétroliers totaux (TPH)

La concentration en TPH a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) selon la norme EN ISO 9377-2 : 2000 avec une extraction préalable des TPH du milieu (sol ou son lixiviat) avec du n-hexane. Nous avons suivi le protocole expérimental appliqué au laboratoire Qualio de Besançon. Nous avons pesé $1 \pm 0,1$ g de sol ou avons prélevé $5 \pm 0,5$ ml de solution aqueuse que nous avons introduits dans un flacon en verre de 250 ml. Puis, nous avons rajouté 100 ml d'eau ultra pure, quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 37 % et 50 ml de n-hexane. Les flacons ont ensuite été placés sur une table d'agitation « GFL 3018 » et mis sous forte agitation pendant 30 min. Les échantillons ont été laissés décanter pendant une quinzaine de minutes. En cas de formation d'émulsions lors du mélange, les échantillons ont été placés quelques minutes aux ultrasons où une aliquote de la phase organique fut séchée avec du sulfate de sodium anhydre dans un erlenmeyer. Les phases organiques ont été récupérées puis ont été purifiées sous vide à l'aide d'un extracteur « Supelco », sur une colonne de chromatographie Na_2SO_4 / florisil (silicate de magnésium). Des blancs intermédiaires, constitués par l'hexane pur, ont été réalisés et mesurés au cours de la séquence analytique. Pour chaque échantillon, nous avons effectué successivement les opérations suivantes : 1) rincer la colonne avec au moins 6 ml d'échantillon; 2) "Casser" le vide, placer un Vial sous la colonne puis refaire le vide; 3) Recueillir une aliquote de l'échantillon. Un étalonnage a été préalablement effectué avant d'analyser les échantillons en CPG pour déterminer la teneur en TPH. La limite de quantification est fixée, selon la norme NF EN ISO 9377-2 : 2000, à $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ dans les solutions aqueuses.

3.2.2. Analyse de la teneur en HAP et en BTEX

Les HAP ont été extraits avec du n-hexane selon la norme ISO 17993 pour les liquides et la norme ISO 18287 : 159 pour les sols.

Pour les BTEX, 0,1 à 0,5 g d'échantillon de sol ont été placés dans une fiole d'analyse d'espace de tête. Cette fiole a ensuite été « sertie » et placée dans une cavité du CPG couplé à un spectromètre de masse (SM) pour y être chauffée. Une seringue étanche au gaz prélève la phase vapeur pour l'injecter dans le CPG-SM. Pour les échantillons liquides, 10 ml de solution aqueuse ont été placés directement dans une fiole d'analyse d'espace de tête. On y a ajouté une goutte d'acide chlorhydrique à 37 % et 3,5 g de Na_2SO_4 anhydre. Les HAP et les BTEX ont été analysés par CPG de type Thermo Ultra Trace, couplée avec un SM de type thermo DSQ. Ce dernier est équipé d'une tête automatisée de prélèvement d'échantillons-vials type Triplus Autosampler.

Les HAP ont été purifiés et séparés sur une colonne de type VF-5 ms (30 m \times 0,25 mm \times 0,10 μm ; Agilent Technologies, Pays-Bas) en mode splitless. 1 μl d'échantillon a été injecté à 260 $^{\circ}\text{C}$ en utilisant l'hélium comme gaz vecteur, avec un débit d'injection de 1 ml min^{-1} . La température au départ dans le four a été maintenue à 70 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 min. Puis, on a augmenté la température dans le four de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ jusqu'à atteindre 215 $^{\circ}\text{C}$, puis de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ jusqu'à 310 $^{\circ}\text{C}$.

Pour les BTEX, après une incubation de l'échantillon (20 min à 60 $^{\circ}\text{C}$), 1 ml d'échantillon vaporisé a été injecté dans une colonne type VF-624 ms (30 m \times 0,25 mm \times 1,40 μm ; Varian BV, Pays-Bas) en mode PTV (Programmed Temperature Vaporisation). L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur avec un débit d'injection de 1,5 ml min^{-1} . Des étalons standard de 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ et 2 mg ml^{-1} composés des 16 US EPA HAP et des 8 BTEX, respectivement (LGC standards, France), ont été utilisés pour le calibrage et l'identification des pics chromatographiques.

3.2.3 Analyse des teneurs en métaux

Les mesures de teneur en métaux (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn) et en cations majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+}) dans les échantillons de sols ont été effectuées par spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES) après minéralisation de l'échantillon. Les échantillons de sols à analyser ont tout d'abord été placés et pré-séchés à l'étuve à 105 $^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h. Ensuite, une masse de $1 \pm 0,1$ g d'échantillon sec a été

prélevée et introduite dans un flacon de 50 ml dans lequel on a ajouté 12 ml d'eau régale. Après 6 h de minéralisation à 110 °C dans un digesteur/minéralisateur, on a laissé reposer le milieu pendant quelques heures puis le flacon de 50 ml a été rempli d'ED. Ensuite, le milieu a été filtré sur papier Whatman puis rincé à l'ED jusqu'à compléter une fiole jaugée de 100 ml.

3.2.4 Mesure de la demande chimique et biochimique en oxygène

Des mesures de demande chimique en oxygène (DCO) ont également été réalisées afin d'estimer la charge polluante des effluents. La mesure de DCO est représentative de la présence de composés organiques et de sels minéraux oxydables. La méthode normalisée NF T 90.101 (réservée aux eaux usées) a été suivie. Elle utilise le dichromate de potassium, puissant oxydant en milieu sulfurique à chaud, dont la consommation permet de définir la DCO (Degrémont, 2005). Pour effectuer les mesures, nous avons utilisé un kit pour DCO, composé de tubes de réactifs de DCO (CHEMetrics), d'un thermo-réacteur FB15006 et d'un photomètre Aqualytic COD Vario.

Des mesures de demande biochimique en oxygène (DBO) ont également été réalisées afin d'évaluer la biodégradabilité des effluents pollués. Par définition, la DBO est la quantité de dioxygène consommée durant la dégradation des matières organiques (MO) par un procédé biochimique. La méthode consiste à déterminer la quantité de dioxygène consommée par la matière oxydable en présence de bactéries de station d'épuration urbaine acclimatées pendant une période de 5 jours d'incubation à une température de 20 °C et à l'obscurité. La concentration en dioxygène dissous est mesurée par électrométrie (à l'aide d'une électrode à oxygène placée dans une cuve hermétique) au début et à la fin de la période d'incubation. La quantité de dioxygène consommée est ainsi proportionnelle à la concentration en matière oxydable (Ceaq, 2006).

3.2.5. Dosage des surfactants

Des méthodes colorimétriques ont été utilisées pour le dosage des surfactants CB, LB, SDS et TX100 (Rodier et al., 2005). Le surfactant CHS a été dosé, quant à lui, par chromatographie liquide à haute pression (CLHP) (cf. annexe 12).

Le TX100, surfactant non ionique, s'associe sous la forme d'un complexe neutre au cobalto-thiocyanate d'ammonium (mélange de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et de thiocyanate

d'ammonium NH_4SCN) après saturation de la solution aqueuse en NaCl . La phase organique colorée en bleu est ensuite analysée par spectrophotométrie UV-Vis.

Les surfactants CB et LB sont des surfactants zwitterioniques possédant des fonctions ammonium et carboxylate en bout de chaîne. Ils peuvent être dosés par le biais de la méthode de détermination des surfactants cationiques réalisée en milieu acide, qui conduit à la protonation de la fonction carboxylate. Les réactifs cationiques, de type ammonium quaternaire, donnent en milieu acide ($\text{pH} \approx 4$) un complexe neutre coloré en jaune avec l'alizarine. Ce complexe extractible par le chloroforme, peut être dosé par spectrophotométrie.

La méthode de dosage des surfactants anioniques a été suivie pour doser le SDS. Le bleu de méthylène, colorant cationique, peut former des paires d'ions avec les surfactants anioniques (Jurado et al., 2006). Ces paires d'ions sont extractibles par le chloroforme. Plusieurs extractions successives sont nécessaires avant d'effectuer la mesure spectrophotométrique dans la phase organique.

3.2.6. Mesure de la taille et du potentiel zêta des micelles de surfactants

La taille des agrégats, des micelles et des émulsions présentes dans les solutions aqueuses, polluées ou non, a été mesurée par spectroscopie par corrélation de photons (SCP), à l'aide d'un Zetasizer Nano Zs (Malvern Instruments) à 633 nm (laser He-Ne) et à 20 ± 2 °C. Cet appareil permet de mesurer à la fois la taille et le potentiel zêta (ζ) des particules en suspension qui diffusent la lumière, en milieu dilué ou concentré.

La SCP est une technique permettant de mesurer le coefficient de diffusion des particules de taille allant du nanomètre au micron (0,3 nm-10 μm). Les particules dispersées dans une solution sont en mouvement aléatoire constant. Leur vitesse dépend ainsi de leur taille, de la température et de la viscosité de la solution selon la loi de Stokes-Einstein (Eq. 3). Ce mouvement est dû aux collisions avec les molécules de solvant qui se déplacent en raison de leur énergie thermique. A travers la corrélation du mouvement des particules qui diffusent dans le volume confocal, l'appareil mesure leur coefficient de diffusion. Leur diamètre hydrodynamique d_H est alors déterminé à partir de l'Eq. 3:

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (3)$$

où D désigne le coefficient de diffusion de la particule, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et η la viscosité dynamique de la solution.

La mesure de ζ permet d'évaluer la stabilité des suspensions présentes en solution. L'appareil Zetasizer Nano Zs utilise l'électrophorèse laser doppler afin de déterminer ζ . Au cours de la mesure, un champ électrique alternatif est appliqué à l'échantillon contenu dans une cellule à capillaire replié. L'échantillon est traversé par deux faisceaux lasers croisés qui délimitent le volume confocal où a lieu la mesure. L'intensité de la lumière transmise est mesurée et varie en fonction de la vitesse des particules. Le potentiel ζ est calculé en mesurant la mobilité électrophorétique des particules (en $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) et en appliquant l'équation de Henry :

$$U_E = \frac{2 \zeta \varepsilon f(\kappa r_p)}{3 \eta} \quad (4)$$

où U_E désigne la mobilité électrophorétique, η la viscosité dynamique de la solution, ε la constante diélectrique du milieu et $f(\kappa r_p)$ la fonction de Henry (Hunter et al., 1981).

3.2.7 Mesure de la tension de surface pour des solutions de surfactants

La tension de surface (TS) est un phénomène d'augmentation de l'énergie à la surface d'un fluide et qui en augmente localement la cohésion. A sa surface est donc associée une énergie par unité de surface (exprimé en J m^{-2}) dont l'origine est la force de cohésion entre molécules identiques. Un point de vue équivalent est qu'il existe, au voisinage de la surface, une contrainte en tension dans le milieu; c'est une force par unité de longueur (exprimé en N m^{-1}).

Les liquides polaires possèdent des tensions de surface élevées car ils présentent de très fortes interactions intermoléculaires. Tout facteur réduisant ces interactions, par exemple une augmentation de la température, diminuera la TS. La présence d'agents tensioactifs diminue également la tension de surface. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre K12 de Krüss GmbH (Allemagne) et une lame de platine. Le principe de cette méthode, schématisée sur la Figure 8, repose sur l'interaction d'une lame de platine avec la solution à mesurer. La TS est déterminée en mesurant, à l'aide d'une balance, la force de traction au moment où la lame se détache de la surface de la solution.

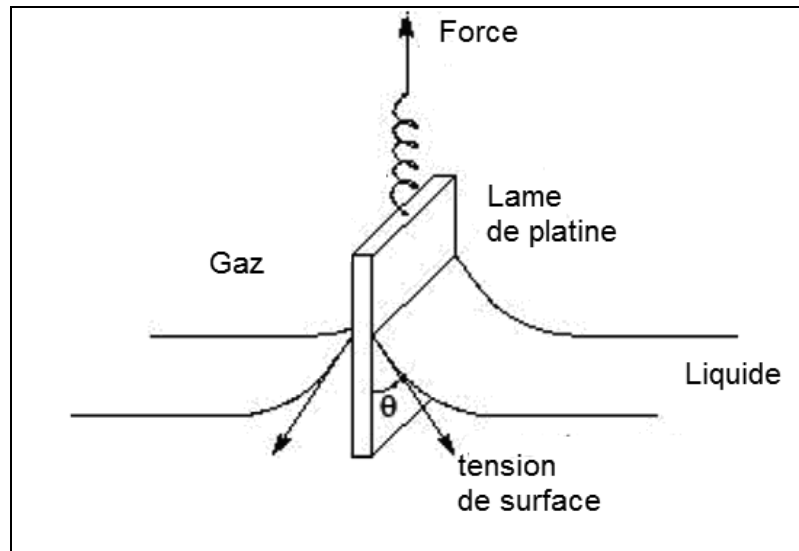


Figure 8 : Détermination de la tension de surface suivant la méthode de Wilhelmy.

D'un point de vue expérimental, des solutions de surfactants mères ont été préparées et conservées à 4 °C pendant au maximum 4 jours. Des solutions filles ont été obtenues par dilutions successives et ont servis à réaliser les mesures de TS.

4. Etude au laboratoire

Cette partie est scindée en 2 paragraphes, l'un concernant la mise au point du lavage de sol par des mousses de surfactants (paragraphe 4.1.) et l'autre le traitement des effluents liquides récupérés après déstabilisation des mousses contaminées (paragraphe 4.2.).

Dans le premier paragraphe, après avoir présenté le dispositif de lavage du sol en colonne, nous déterminons successivement les caractéristiques des mousses de surfactants utilisées et les facteurs mis en jeu lors de leur utilisation pour le lavage du sol, l'efficacité d'extraction des TPH (et des HAP) par les différentes mousses de surfactants et enfin nous déterminons, via des bilans de matière, la répartition des TPH (et des HAP) mobilisés par solubilisation et volatilisation. Les bilans de matière ont été effectués afin de mieux comprendre les phénomènes de mobilisation et de désorption des TPH (et des HAP) dans le sol à l'aide d'un modèle mathématique (cf. annexe 13).

Le deuxième paragraphe présente successivement une étude des édifices en solution obtenus après déstabilisation des mousses et l'évaluation des différentes techniques de traitement de l'effluent liquide. En particulier, pour régénérer et réutiliser les solutions de lavage tout en concentrant les polluants séparés, diverses techniques ont été explorées.

4.1. Extraction des contaminants organiques

4.1.1. Protocoles expérimentaux

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante (20 ± 2 °C). Les solutions de surfactants ont été préparées dans de l'ED à partir de pesées d'échantillons solides ou liquides. L'ED ('Milli-Q plus', Millipore) présente une conductivité de $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Les mousses ont été fabriquées à partir de solutions de surfactants de pH compris entre 6,5 et 7. Leur fabrication a été réalisée en utilisant un outil adapté (décrit sur la Figure 9), donnant des mousses comparables à celles obtenues avec un outil industriel utilisé sur le terrain (annexe 14). La mousse a été fabriquée par injection d'air dans la solution de surfactants, à une pression absolue de 1,5 bar, à travers une toile poreuse servant de buse. Des solutions entre 0,5 et 2 % en masse de surfactants ont été utilisées. Cette gamme a été choisie de manière à se situer au-dessus de la CMC. Au-delà de la CMC, les surfactants s'assemblent pour former des agrégats. Nous nous sommes limités à 2 % pour des raisons de coût. Une colonne en verre de diamètre interne (\varnothing_{col}) 4 cm et de longueur (L) 25 cm remplie avec 50 g de sol pollué compacté a été utilisée pour étudier le lavage du sol. Les colonnes ont été préparées en définissant une même hauteur pour une même masse de sol. L'injection de la mousse dans le sol a été réalisée en mode ascendant à une température de 20 ± 2 °C. Ce mode nous a permis de déterminer le gradient de pression limite au-delà duquel le sol s'expande et donc d'observer un éventuel déplacement du sol qu'on ne pourrait pas déceler en mode descendant.

Le sol a été maintenu en place avec deux bouchons de laine de verre placés de part et d'autre du sol. A la sortie de la colonne, la mousse a été dirigée vers un déstabilisateur contenant de la laine de verre tassée et tressée, immergé dans un bain thermostaté à 40 °C. Là, la mousse a été déstabilisée sous pression réduite (0,2 à 0,8 bar) pour recueillir la phase liquide qui doit ensuite être traitée pour être réutilisée. La phase gazeuse a été envoyée dans un flacon de garde réfrigéré disposé avant une pompe à vide. Dans l'étude de laboratoire, la phase gazeuse n'a pas été traitée. Les différents extraits liquides de mousses déstabilisées ont été systématiquement congelés à -20 °C avant analyse de paramètres tels que le pH et les concentrations en TPH, HAP et surfactant. En fin d'expérience, les sols ont été collectés et les concentrations en TPH et les HAP y ont été mesurées.

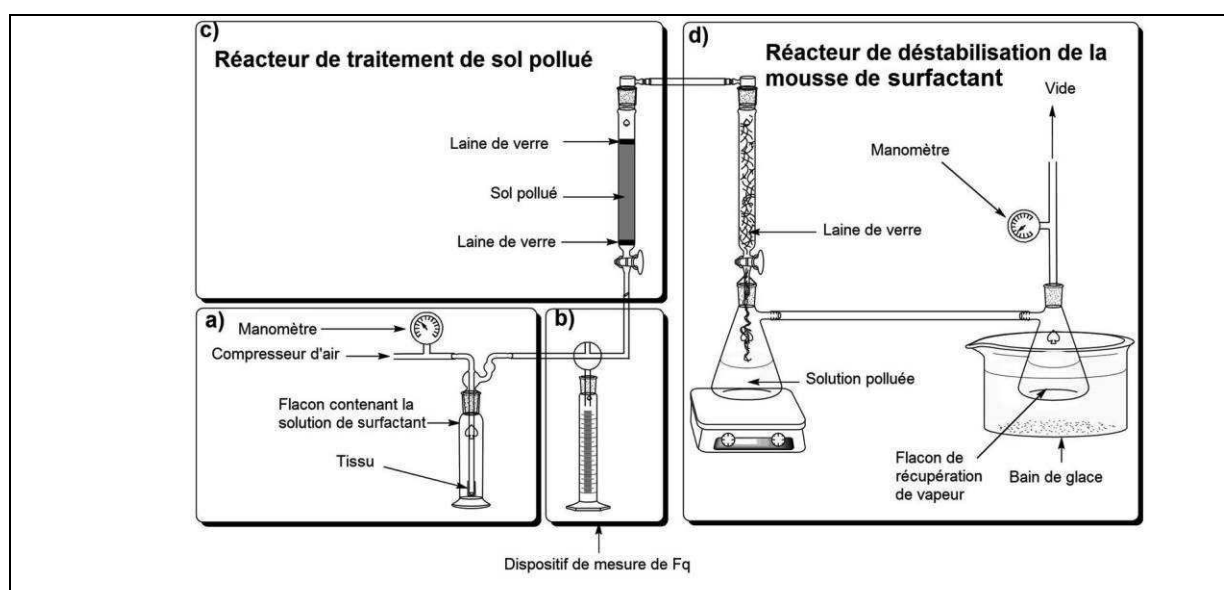


Figure 9 : Schéma de traitement du sol par lavage avec des mousses suivi de leur déstabilisation.

Le dispositif présenté sur la Figure 9 a aussi permis de déterminer le facteur qualité de la mousse F_q , ainsi que sa stabilité τ qui correspond au temps de demi-vie. F_q correspond à la fraction volumique de gaz dans la mousse. Pour déterminer F_q , on génère la mousse dans une éprouvette graduée tarée, puis on mesure la masse correspondant au volume de mousse. Connaissant la densité de la solution de surfactant utilisée, on détermine le volume, puis la fraction du liquide. On en déduit la fraction du gaz. Pour déterminer τ , on mesure le temps correspondant à une réduction de moitié du volume initial de mousse. Le volume de mousse présente une décroissance exponentielle en fonction du temps. Les principaux mécanismes responsables de la déstabilisation des mousses sont l'assèchement du film et l'échange de gaz entre les bulles (Saint-Jalmes, 2004). Le premier phénomène conduit à des mousses sèches, plus fragiles. Le second aboutit à l'augmentation progressive du volume des bulles et à la réduction de leur nombre. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous.

| Surfactants | CB | CHS | SDS | LB | TX100 |
|-------------|----|------|------|-----|-------|
| τ (h) | 4 | 3,33 | 1,75 | 0,5 | 0,16 |
| F_q (%) | 98 | 97 | 97 | 96 | 98 |

Tableau 3 : Facteur de qualité (F_q) et temps de demi-vie (τ) de la mousse en fonction des surfactants utilisés à la concentration de 2 %.

Pour comparer l'efficacité des fluides de lavage d'un sol poreux contaminé, on détermine la quantité de polluant extrait en fonction du nombre de volumes poreux de solution de surfactant (PV) ayant traversé le sol. Le nombre de PV est obtenu en faisant le rapport du volume de solution de surfactants injecté sur le volume poreux du sol. Le nombre de PV introduit dans une masse de sol donnée (m_{sol}) est calculé comme suit :

$$\text{PV} = \frac{V_{\text{solution}} \times \rho_{\text{sol}}}{m_{\text{sol}} \times \phi_{\text{sol}}} \quad (6)$$

où V_{solution} , d_{sol} , m_{sol} , et ϕ_{sol} sont respectivement le volume de solution de surfactants injecté, la masse volumique du sol ($\rho_{\text{sol}} = 1,33 \text{ g cm}^{-3}$), sa masse et sa porosité ($\phi_{\text{sol}} = 0,182$).

4.1.2. Résultats et discussion

Une étude préliminaire réalisée sur 50 g de sol contaminé a été menée pour comparer rapidement l'efficacité des mousses élaborées avec les différents surfactants lors du lavage. Les fractions de contaminants (TPH, HAP) extraits après lavage du sol avec 2 PV sont présentées sur la Figure 10. Sur la Figure 10a, on a comparé l'extraction des TPH pour les quatre surfactants sélectionnés, aux concentrations de 1 et 2 %. On observe des valeurs moyennes d'extraction situées entre 30 et 50 %, avec l'ordre d'efficacité suivant : $\text{CB} \geq \text{SDS} > \text{LB} > \text{CHS}$. Toutefois, on remarque de grandes variabilités dans le cas du SDS et du CHS. Dans le cas de SDS, la forte variabilité sur l'extraction des TPH est due aux fortes interactions avec le milieu (adsorption sur le sol et les hydrocarbures). Les faibles variabilités observées pour CB et LB sont intéressantes pour garantir la répétabilité et l'homogénéité du traitement. Par ailleurs, on extrait plus efficacement les TPH à partir des mousses réalisés avec les solutions de surfactants à 2 %. Sur la Figure 10b, on a représenté le pourcentage de chaque HAP extrait pour les 4 mousses (à 2 % de surfactants). Seuls les plus abondants sont représentés par soucis de lisibilité. Globalement, on observe que les HAP les plus légers (2 à 3 cycles benzéniques) ont été les plus extraits par rapport aux plus lourds (4 cycles benzéniques), ce qui peut s'expliquer par leurs propriétés de plus grande mobilité (annexe 2a). L'extraction globale des HAP se situe entre 20 et 50 %. Le SDS se distingue par sa capacité à extraire l'ensemble des HAP, notamment les plus lourds, mais toujours avec d'importantes variabilités non représentées sur la Figure 10b. Pour les surfactants zwitterioniques, l'efficacité d'extraction des HAP totaux suit l'ordre : $\text{CB} (35 \%) > \text{LB} (25 \%) > \text{CHS} (20 \%)$.

On a constaté une forte corrélation entre l'extraction des HAP et des TPH. Ce facteur de corrélation est d'environ 0,7 pour le sol contaminé et dans la gamme 0,4-0,7 pour les phases liquides extraites après déstabilisation des mousses polluées.

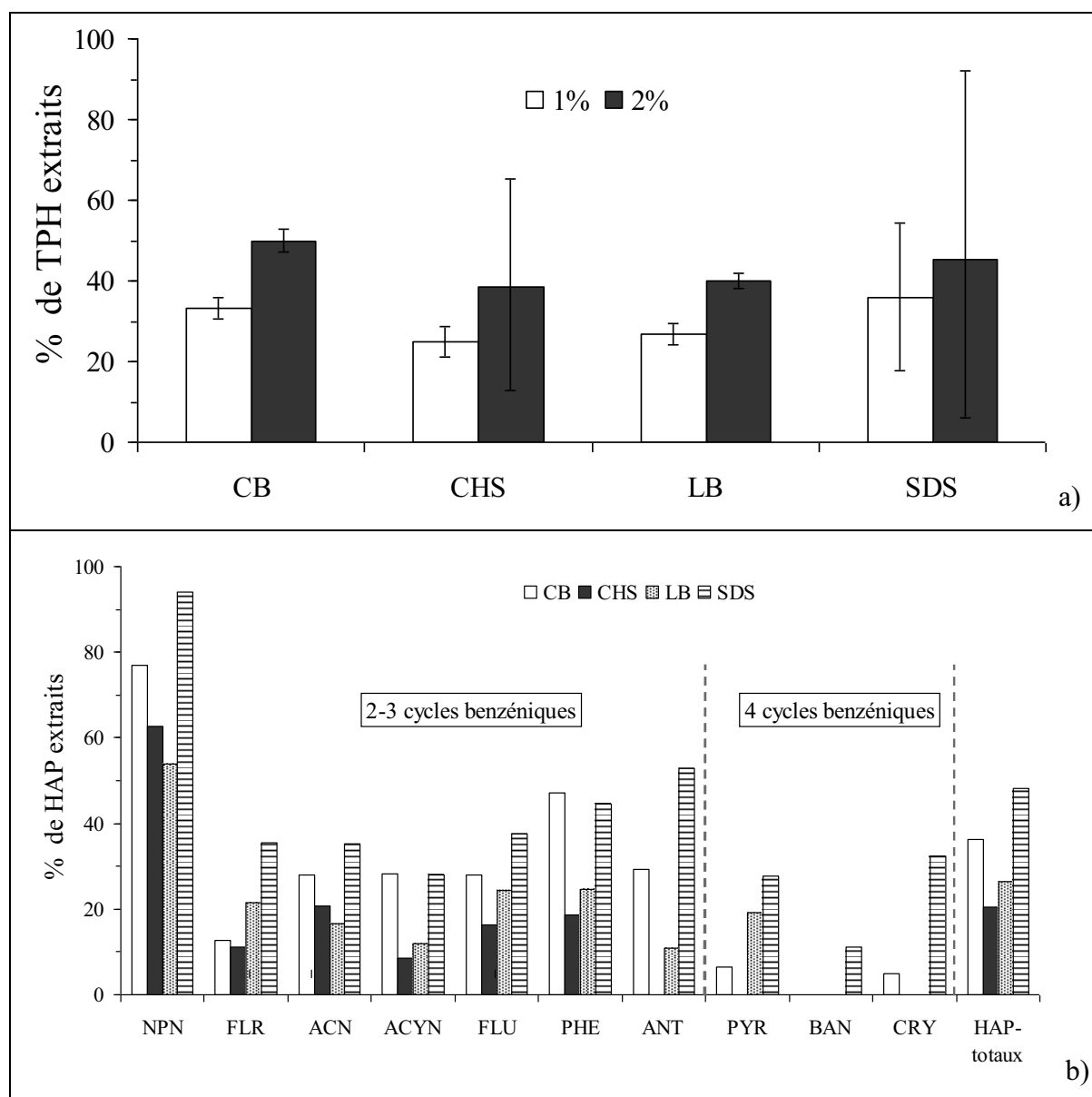


Figure 10 : Extraction des TPH et des HAP après lavage du sol avec 2 PV de solution de surfactants à 1 et 2 %. $m_{\text{sol}} = 50$ g; $P_{\text{entrée}} = 1,5$ bar; $P_{\text{sortie}} = 0,8$ bar pour CB, CHS et LB; $P_{\text{sortie}} = 0,2$ bar pour SDS; $T = 20$ °C.

La fraction de surfactant récupérée après passage de la mousse à travers le sol contaminé est présentée sur la Figure 11. Ces mesures ont été réalisées à partir de solutions de surfactants à 2 % en masse. À l'exception du SDS pour lequel on constate une faible récupération (environ 20 %), les surfactants zwitterioniques sont globalement récupérés entre 60 et 80 %. Les variabilités dans la récupération des surfactants font écho à celles observées pour l'extraction des TPH (Figure 10a). La forte adsorption du SDS dans le sol est probablement due à la forte concentration en MO. Le phénomène d'adsorption est contrôlé par deux facteurs importants : les interactions du surfactant avec le sol et celles entre surfactants. Par ailleurs, Fytianos (1998) et Rodriguez-Cruz (2005) ont montré que l'adsorption des surfactants anioniques et neutres augmentait avec la teneur en MO du sol. De plus, le SDS et le CHS sont susceptibles de précipiter en présence de cations (Wu et al., 1998; Hirasaki et al., 2011).

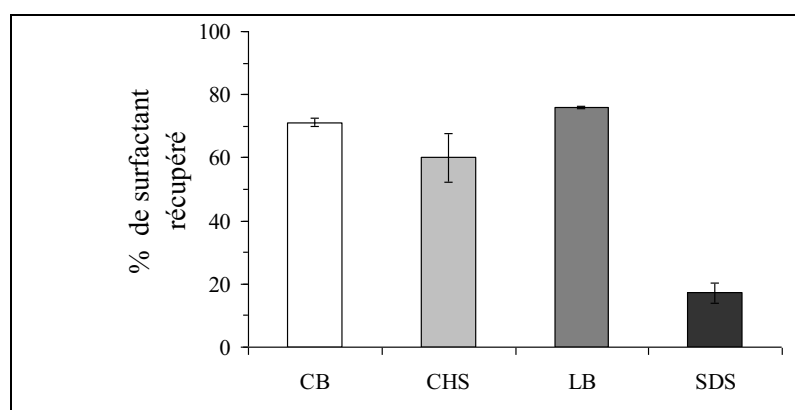


Figure 11: Fraction de surfactant récupérée dans les mousses déstabilisées après passage à travers le sol contaminé. $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Mousses initialement à 2 % de surfactant.

Deux autres paramètres ont été considérés : 1) la vitesse de propagation des mousses à travers le sol, et 2) la facilité avec laquelle elles peuvent être déstabilisées. En effet, d'une part, une propagation rapide des mousses est nécessaire pour réduire la durée du lavage, et d'autre part, il est nécessaire de déstabiliser les mousses contaminées pour traiter séparément les phases gazeuse et liquide (cf. § 4.2).

Le graphique de la Figure 12 montre l'influence de la nature du surfactant sur la perméabilité du sol pollué vis-à-vis d'une mousse. On observe que la perméabilité vis-à-vis des différentes mousses de surfactants suit l'ordre : $\text{LB} > \text{CHS} \geq \text{CB} \gg \text{SDS}$. La mousse de SDS apparaît nettement plus visqueuse que les autres. Il semble donc que les mousses

obtenues à partir de surfactants zwitterioniques circulent beaucoup plus rapidement que celles avec le surfactant anionique.

Deux mécanismes de propagation des mousses dans le sol ont été proposés : un transport direct des bulles dans le milieu poreux, ou une succession de ruptures de films, écoulement du film liquide et régénération de la mousse plus loin dans le milieu poreux (Chowdiah et al., 1998). Plus F_q tend vers 1, plus le film liquide de la bulle est fin et fragile, et plus la taille des bulles est grosse. Les données du Tableau 3 montrent que les paramètres F_q et τ ne permettent pas d'expliquer les perméabilités observées sur la Figure 12. Les mécanismes de destruction des mousses sont : 1) l'assèchement du film interfacial et 2) la coalescence et le grossissement de bulles provenant de l'échange de gaz entre bulles voisines. La coalescence peut être retardée par stabilisation électrostatique ou stérique des interfaces eau/air, tandis que l'assèchement peut être réduit en rendant les films plus hydrophiles (Klitzing et al., 2005; Üzümlü et al., 2010). Une corrélation a été faite entre la stabilité des mousses et l'épaisseur de leur film. Il a aussi été montré que la pression d'éclatement des mousses augmente globalement avec l'épaisseur de leurs interfaces. Les mousses de SDS se propagent plus lentement comparé aux autres surfactants. Cela peut être attribué à l'interaction particulièrement importante du SDS avec le sol et à la viscosité apparente de sa mousse. Le film de mousse obtenu dans le cas du SDS est particulièrement stable, épais, et a une pression d'éclatement élevée due à la répulsion anionique des micelles de surfactants dans les films interfaciaux. Un examen de la tête polaire des surfactants zwitterioniques permet d'expliquer facilement l'ordre des τ ($LB < CHS < CB$). Cette grande différence provient de la liaison hydrogène qui structure ou pas le film interfacial en le rendant plus cohésif.

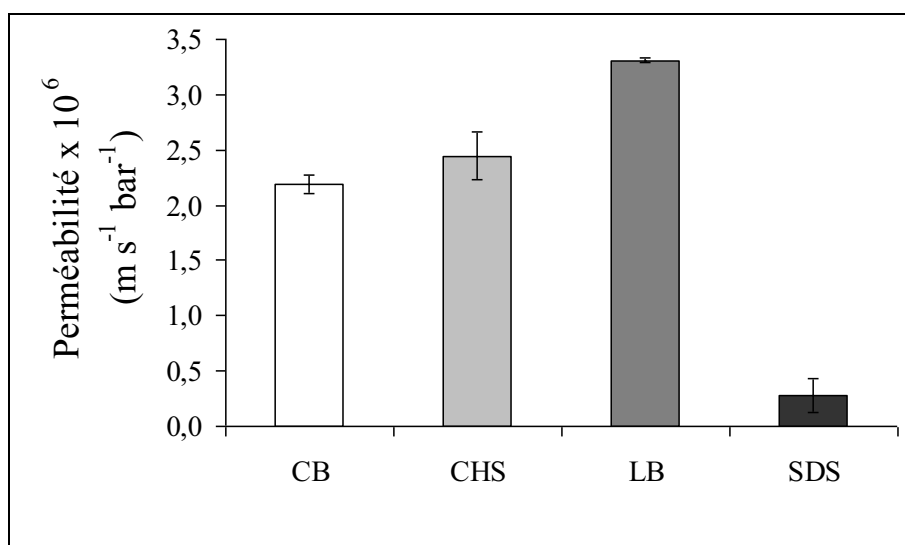


Figure 12 : Perméabilité du sol pollué vis-à-vis de mousses de CB, CHS, LB et SDS. [Surfactant] = 2 %; $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $P_{\text{entrée}} = 1,5 \text{ bar}$; $P_{\text{sortie}} = 0,8 \text{ bar}$ pour CB, CHS et LB; $P_{\text{sortie}} = 0,2 \text{ bar}$ pour SDS; $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Par ailleurs, nous avons étudié la relation entre la concentration de surfactant dans la solution émulsionnée (avec l'air comprimé) et celle dans la mousse formée. Cette relation est présentée sur la Figure 13 pour les surfactants CB, LB et SDS. Tandis que l'on observe quasiment la même concentration de surfactant dans les deux milieux (solution de surfactant et mousse formée) pour la LB et le SDS, en revanche il n'en est rien pour la CB. Pour ce surfactant, on observe une courbe sigmoïde avec des films de mousse de faible densité de surfactants jusqu'à 0,2 %, puis une zone de transition jusqu'à une concentration de surfactants dans la solution de 1 %, et enfin un plateau avec des films dont la concentration en surfactant stagne à 0,7 %. Bien que les surfactants CB et LB soient tous deux des dérivés bétaines de structure très proche, leur comportement dû aux interactions des têtes polaires est très différent. La liaison hydrogène, très présente entre les molécules de CB, pourrait stabiliser des structures particulières dans les films de surfactants formés. Dans le cas de LB et SDS, on a observé que la taille des bulles diminue avec l'augmentation de la teneur en surfactant dans les mousses tandis que F_q reste constant. On peut démontrer facilement que sans changer la densité de surfactant autour des bulles, la réduction de leur taille augmente leur surface spécifique, et donc la concentration en surfactant dans la fraction liquide.

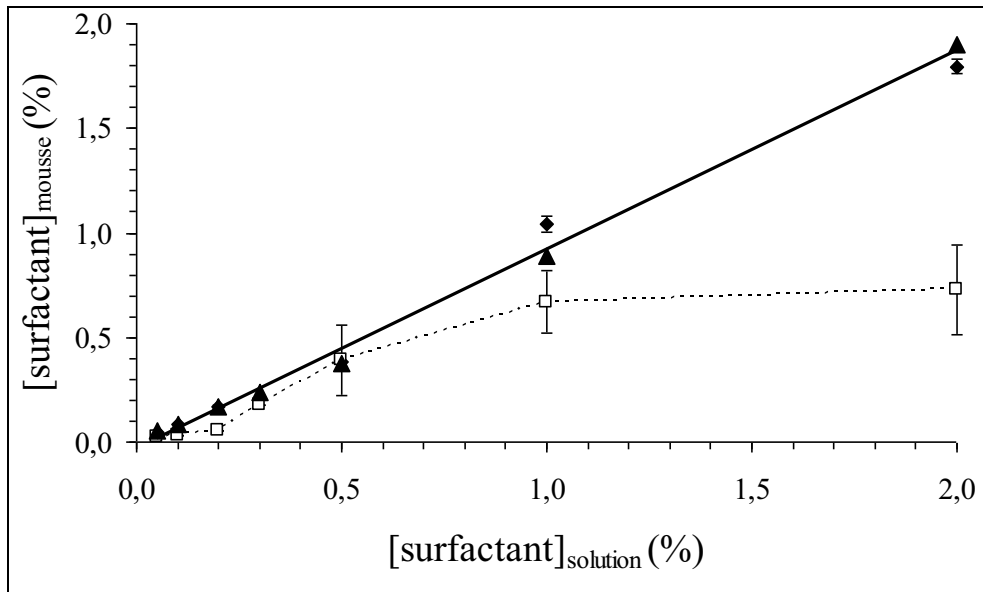


Figure 13 : Relation entre la concentration de surfactant dans la solution émulsionnée (avec l'air comprimé) et celle dans la mousse formée. (◆) SDS; (□) CB; (▲) LB.

De plus, nous avons également déterminé les gradients de pression minimaux (Grad_P) pour la propagation des mousses de CB, LB et SDS. Les gradients de pression représentent la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne garnie en sol pollué rapportée à l'épaisseur du sol traversé. Ceux-ci sont présentés sur la Figure 14. En deçà de 0,01 % de surfactant, les mousses ne sont pas obtenues de façon régulière. Ensuite, on observe que Grad_P augmente depuis une valeur minimale de $1,2 \text{ bar m}^{-1}$ jusqu'à atteindre un plateau, aux environs de 0,2 %, dont la valeur dépend fortement de la nature du surfactant. On en déduit que Grad_P dépend de la densité de surfactant dans le film qui varie beaucoup jusqu'à 0,2 %, et qui affecte la viscosité et l'élasticité apparente de la mousse. Par ailleurs, Chen et Rossen (2005) ont modélisé la propagation des mousses dans des milieux poreux sur la base de trois mécanismes : le '*laisser derrière*', la '*division lamellaire*' et la '*rupture*'. Le *laisser derrière* est la stabilisation des films liquides minces ou des lentilles (lamelles) qui sont créés lorsque le gaz circule dans les pores adjacents. Cette stabilité dépend nécessairement de la concentration du surfactant, de l'épaisseur critique et de la vitesse de drainage du film. Les forces participantes au drainage du film sont les pressions capillaire et de disjonction (Singh et al., 1996). La *division lamellaire* survient lorsque deux ou trois lamelles se forment à partir d'une seule. La mousse se forme et se déforme ainsi tout en progressant à travers les pores du matériau. Enfin le mécanisme dit de *rupture* survient lorsque la lamelle se rompt sous l'effet d'une pression capillaire environ deux fois plus faible au centre qu'aux extrémités.

Sur le plateau, tandis que les mousses de CB et SDS requièrent un gradient de 2,7 et 4,2 bar m^{-1} pour se propager, celles de LB n'en demandent que 1,3. Contrairement au SDS, la viscosité des films de CB et LB continuent d'augmenter au delà de 0,2 %. Ces observations recoupent donc celles obtenues pour les perméabilités du sol vis-à-vis des mousses à 2 % de surfactant. Les mousses de surfactants globalement neutres se propagent donc plus vite et plus facilement que celles obtenues avec le SDS (surfactant anionique). En outre, tandis qu'on a observé un soulèvement du sol pour l'injection des mousses à partir de 0,1 et 0,2 % en surfactant respectivement pour CB et SDS, dans le cas de LB il n'en est rien. En conclusion, Grad_P minimal et les perméabilités du sol vis-à-vis des mousses à 2 % de surfactant dépendent de la nature du surfactant. Plusieurs caractéristiques pourraient être avancées pour expliquer les différences observées entre les surfactants. Si l'adsorption beaucoup plus importante du SDS dans le sol pourrait expliquer des perméabilités du sol vis-à-vis des mousses (en régime transitoire) plus faibles que pour les autres surfactants, les différences observées pour Grad_P minimal de propagation indiquent que la stabilité du film liquide de la mousse est probablement liée à sa viscosité. De plus, il est rapporté dans la littérature que la propagation de la mousse en milieu poreux est aussi liée à l'élasticité et l'épaisseur du film ainsi qu'à la solubilité du surfactant (Chen et al., 2005).

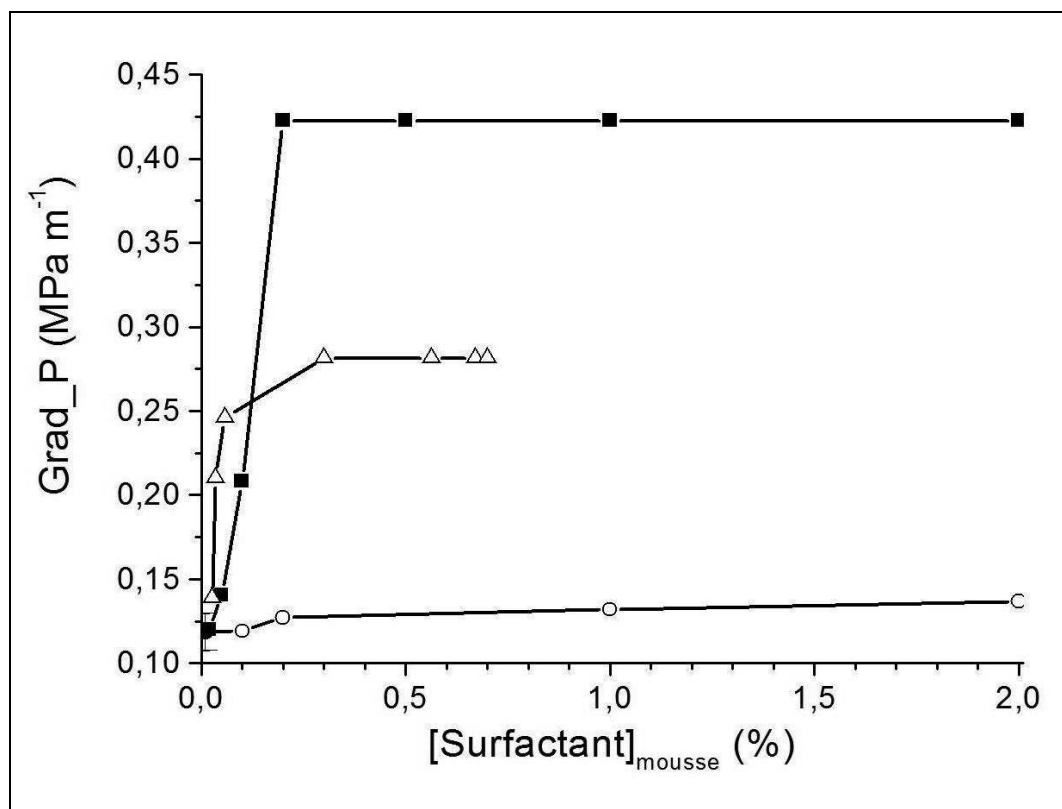


Figure 14 : Gradient de pression minimal pour la propagation des mousses de CB (Δ), de LB (\circ) et de SDS (\blacksquare) en fonction de la concentration initiale de surfactant dans la solution. $m_{\text{sol}} = 50$ g; hauteur (sol) = 7 cm; $T = 20$ °C.

Après avoir défini les quelques paramètres importants pour caractériser les différentes mousses sélectionnées, nous présentons désormais l'évolution du système au cours du lavage du sol avec les mousses de CHS, LB et SDS. Comme le montre la Figure 15, on observe une différence notable entre le volume de solution injecté dans le sol et celui récupéré après déstabilisation des mousses. Il y'a disparition d'eau au cours du traitement, qui provient de l'hydratation des particules du sol et de son évaporation. Après une partie commune (de pente égale à 0,4) jusqu'à 7 PV, les courbes pour les surfactants CHS et LB d'une part, et SDS d'autre part, se différencient. Tandis que la pression d'injection est la même pour toutes les mousses, en revanche, la dépression imposée à la sortie du montage est significativement plus importante pour le SDS. La dépression plus importante (0,2 bar) pour le SDS est due à la faible vitesse de propagation des mousses dans le sol et à la difficulté de les déstabiliser à la sortie. Dans le cas du SDS, on observe une relation linéaire entre le nombre de PV injectés et le nombre de PV récupérés tout au long du profil. Au contraire, dans le cas des deux surfactants zwitterioniques, une faible dépression (0,8 bar) était suffisante et les courbes se superposent. Après les 7 premiers PV injectés, on observe un deuxième régime linéaire jusqu'à 15 PV, avec une pente > 1 . Au-delà des 15 PV on observe un troisième régime linéaire, dont la pente est visiblement liée à la vitesse d'évaporation de l'eau. On en déduit que le premier régime concerne l'accumulation de liquide dans le sol. Il serait la conséquence de la faible progression de la mousse à travers le sol et de la perte de pouvoir moussant sur le front de progression due à l'adsorption d'eau et de surfactant à la surface du sol. Le second régime concerne une augmentation significative du volume de solution récupéré, ce dernier étant supérieur à celui injecté. Le volume excédentaire correspond au volume de liquide ralenti et accumulé dans le milieu poreux lors de la phase précédente. Dans le cas du SDS, l'évaporation dans le milieu poreux liée à sa faible vitesse de propagation, limite la récupération de la fraction liquide.

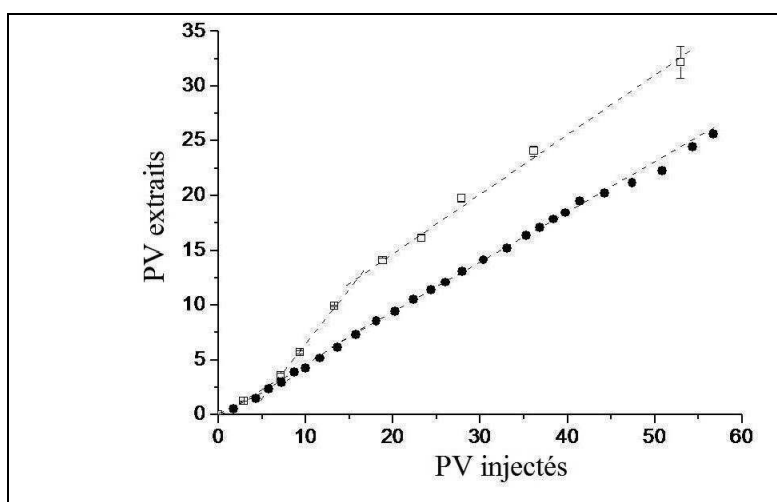


Figure 15 : Nombre de PV extraits en fonction du nombre de PV injectés lors du lavage de sol avec les mousses de CHS (Δ), LB (\square) et SDS (\bullet). $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $P_{\text{entrée}} = 1,5 \text{ bar}$; $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ensuite, nous avons étudié le profil de récupération des surfactants dans la phase liquide des mousses au cours du lavage du sol. Les surfactants étudiés étant chargés, ils ne peuvent donc pas être transportés dans la phase gazeuse des mousses. Ils se répartissent donc entre le sol et la phase liquide des mousses recueillies à la sortie de la colonne. Les résultats sont représentés sur la Figure 16 pour les surfactants CB, LB et SDS. On observe une augmentation progressive de la récupération des surfactants. Elle s'explique par une forte adsorption initiale liée à un sol non saturé en surfactant. Dans le cas des bétaïnes, on observe une courbe de saturation, avec un plateau bien défini vers 50 % pour LB et 80 % pour CB. D'après la structure chimique des deux molécules, on voit clairement que la différence provient de la tête hydrophile qui est plus longue pour CB, ce qui améliore son affinité pour l'eau. Au contraire, le SDS est fortement perdu dans le sol, atteignant péniblement une fraction récupérée de 30 %. De surcroît, il présente des déviations expérimentales plus importantes. Ces deux observations s'expliquent par sa grande affinité pour la MO qu'il est toutefois capable de mobiliser. On constate aussi que quoique sa queue hydrophobe soit équivalente à celles de CB et LB, il a la plus petite tête polaire. De plus, il peut facilement précipiter en présence de cations (Paria, 2008). On peut donc dire que l'adsorption du surfactant dans le sol est d'autant moins importante que sa tête polaire est plus longue.

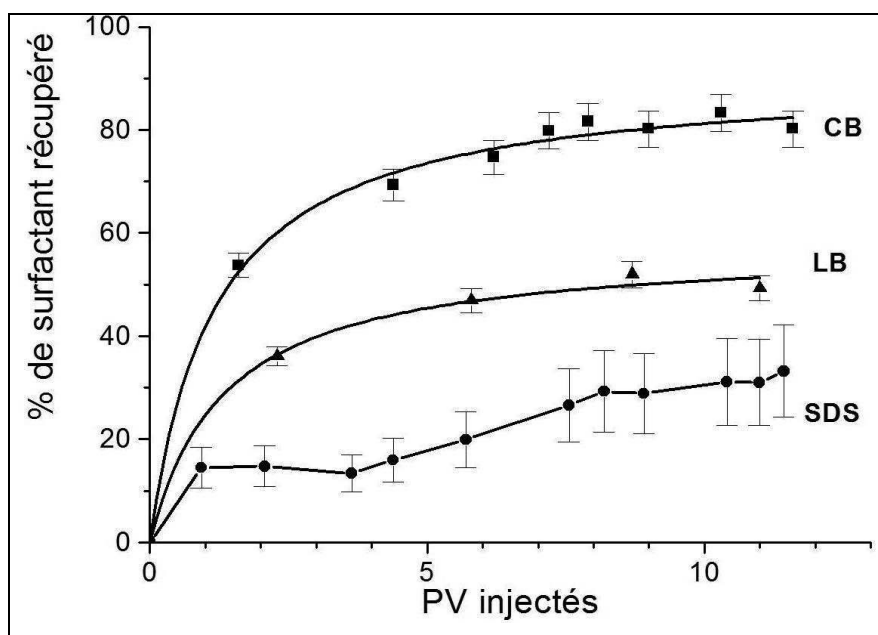


Figure 16 : Fraction (%) de surfactants de CB (■), LB (▲) et SDS (●) récupérés dans la phase liquide en fonction du nombre de PV injectés dans le sol. $m_{\text{sol}} = 50$ g; $P_{\text{entrée}} = 1,5$ bar; $P_{\text{sortie}} = 0,8$ bar pour CB, CHS et LB; $P_{\text{sortie}} = 0,2$ bar pour SDS; $T = 20$ °C.

Les profils d'extraction des TPH dans la phase liquide pollués des mousses (produites à partir de solutions de surfactant à 2 %) sont présentés sur la Figure 17 en fonction du nombre de PV injectés. Le pourcentage se rapporte à la totalité des TPH présent initialement dans le sol. Ces profils d'extraction sont décrits par un processus bi-exponentiel (Eq. 5), en accord avec de nombreuses études antérieures (Johnson et al., 2001). Ce processus bi-exponentiel a même été observé dans le cas du phénanthrène (seul contaminant présent). Cela correspond donc à une accessibilité, et donc à une mobilité plus ou moins importante des hydrocarbures piégés dans le sol (Hatzinger et al., 1995; Macleod et al., 1995, Northcott et al., 2001). Le comportement observé est donc tout à fait réaliste pour cette contamination ancienne du sol. Les fractions de TPH mobile et inerte sont indépendantes du surfactant utilisé, et respectivement égales à $0,55 \pm 0,09$ et $0,45 \pm 0,09$. Les constantes de vitesse pour l'extraction des fractions mobile (k_r) et inerte (k_i), dans la phase liquide des mousses, s'évaluent respectivement de $0,29 \pm 0,09$ à $1,30 \pm 0,30$ PV^{-1} , et de $0,036 \pm 0,026$ à $0,09 \pm 0,01$ PV^{-1} . Le rapport k_r/k_i varie de 8 à 14. Les valeurs de k_i sont donc environ dix fois plus petites que celles de k_r , et contrôlent finalement le temps requis pour atteindre le seuil de réutilisation du sol. Les constantes de vitesse rapportées pour la désorption d'hydrocarbures hydrophobes depuis des sols ou sédiments s'évaluent de 0,7 à 12 j^{-1} (Cornelissen et al., 1999) pour k_r , et de

0,002 à 0,1 j⁻¹ (Pignatello et al., 1993, Cornelissen et al., 1997) pour k_i . On constate effectivement que, dans bien des cas, la remédiation nécessite des traitements longs.

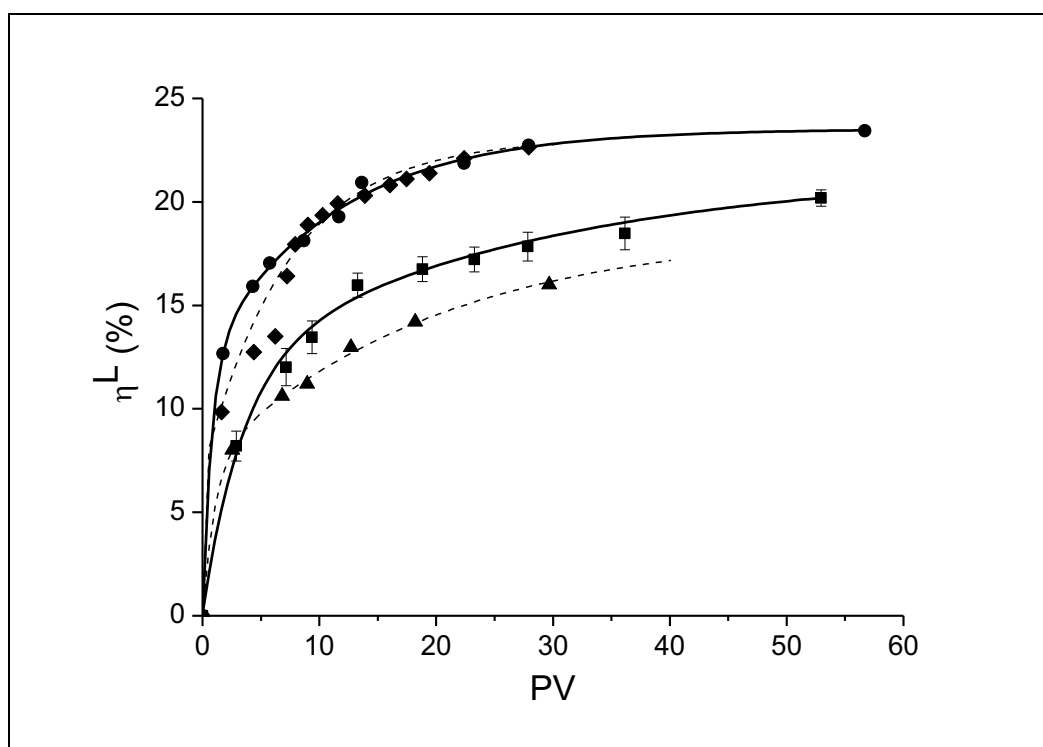


Figure 17 : Fraction (%) de TPH extraite dans la phase aqueuse (η^L) en fonction du nombre de PV injectés lors du lavage du sol avec les mousses de CB (◆), CHS (▲), LB (■) et SDS (●). $m_{\text{sol}} = 50$ g; $P_{\text{entrée}} = 1,5$ bar; $P_{\text{sortie}} = 0,8$ bar pour CB, CHS et LB; $P_{\text{sortie}} = 0,2$ bar pour SDS; $T = 20$ °C.

Les bilans de matière sur les TPH sont rassemblés dans le Tableau 4. Les répartitions de TPH (et HAP) dans les deux phases ont été déterminées à partir de leur quantité dans le sol et dans la phase liquide des mousses à la fin du traitement. On constate que les TPH sont principalement mobilisés dans la phase gazeuse des mousses. La mobilisation des hydrocarbures dans les deux phases des mousses suit la même loi bi-exponentielle (cf. annexe 13). L'extraction des TPH est donc limitée par la mobilisation de la fraction la plus inerte. Les HAP constituent l'essentiel des TPH (cf. Tableau 2). Leur répartition entre les phases gazeuse et liquide des mousses indique que ceux-ci sont, en moyenne, majoritairement extraits à l'état vapeur, malgré leur réputation de composés faiblement volatils. Leur température d'ébullition est effectivement comprise entre 215 et 488 °C à pression atmosphérique. Toutefois, comme le montre leur répartition entre les deux phases sur la Figure 18, bien que les plus volatils soient essentiellement extraits dans la phase gazeuse, les autres (4-5 cycles benzéniques) se

répartissent entre les deux phases. Cette mobilisation notable des composés faiblement volatils dans la phase gazeuse des mousses est cohérente avec des observations antérieures concernant le PCP (Mulligan et Eftekhari, 2003). Cette vaporisation exceptionnelle peut être reliée à l'importante perte en eau observée au cours du traitement (Figure 15). Il semble que le phénomène d'entraînement à la vapeur d'eau soit la cause de cette extraction massive d'hydrocarbures faiblement volatils dans la phase gazeuse. Le régime hydraulique turbulent qui accompagne la propagation des mousses dans le milieu poreux doit conduire à une saturation continue du film liquide en hydrocarbures faiblement solubles, et celui-ci se sature à nouveau au fur et à mesure que les hydrocarbures sont expulsés dans la phase vapeur. L'importante fraction mobilisée dans la phase vapeur peut être reliée à la surface exceptionnellement élevée de la phase liquide et à la forte fraction volumique de gaz dans la mousse pour des mousses avec un F_q élevé (Wang et Mulligan, 2004), améliorant ainsi l'extraction des contaminants dans la phase gazeuse. Ce comportement montre donc que le lavage du sol avec des mousses de surfactants agit comme une combinaison intéressante entre venting (injection d'air) et soil flushing (injection de solutions de surfactants).

| Surfactant | PV de solutions injectées | TPH extrait dans la phase liquide (%) | TPH extrait dans la phase gazeuse (%) | Total TPH extrait (%) | Total TPH extrait après lavage avec 10 PV d'eau (%) | TPH extrait après lavage du sol traité avec 10 PV d'eau * (g kg ⁻¹ de sol) |
|------------|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|---|---|
| CB | 19 | 22 | 73 | 95 | 97,5 | 0,2 |
| CHS | 30 | 16 | 78 | 94 | 98,0 | 0,31 |
| LB | 53 | 20 | 75 | 95 | 99,7 | 0,34 |
| SDS | 57 | 23 | 71 | 94 | 99,6 | 0,45 |

Tableau 4 : Bilan de matière des traitements avec différentes mousses de surfactant.

$m_{\text{sol}} = 50$ g. *Concentration de TPH extrait du sol pollué non traité après un test de mobilisation avec de l'ED = 0,0045 g kg⁻¹

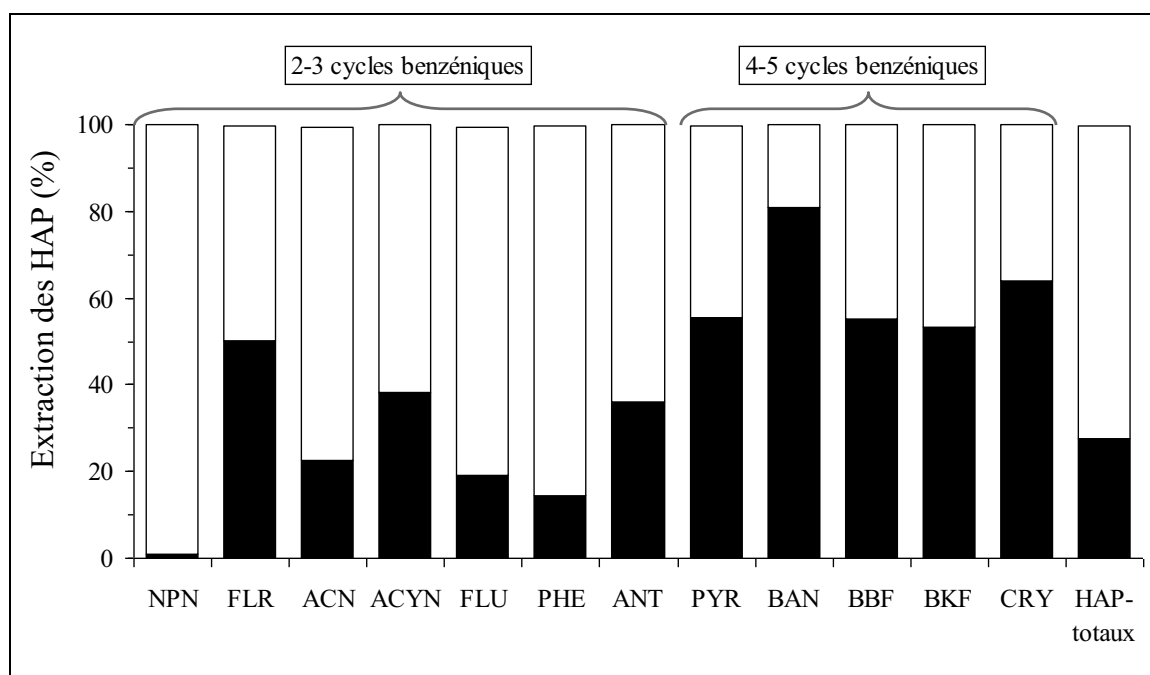


Figure 18 : Répartition de l'extraction des HAP entre les phases aqueuse (■) et gazeuse (□). $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $P_{\text{entrée}} = 1,5 \text{ bar}$; $P_{\text{sortie}} = 0,8 \text{ bar}$; $T = 20 \text{ °C}$.

Nous avons également évalué le potentiel de mobilisation des TPH du sol avant et après traitement du sol avec les mousses de différents surfactants (Tableau 4). Cette étude a été faite dans le but d'évaluer la potentielle mobilité des TPH à la fin du traitement afin de prévenir une éventuelle contamination des nappes souterraines par des hydrocarbures. Pour ce faire, un test de lixiviation en colonne avec de l'ED a été effectué sur deux échantillons de sols pollués, de masse égale à 10 g chacun, traités et non traités avec 10 PV d'ED. Les données du Tableau 4 montrent que si une faible quantité de TPH a été lessivée du sol pollué non traité ($0,0045 \text{ g kg}^{-1}$), en revanche on en lessive 75 fois plus après le traitement du sol avec le surfactant LB, lequel a permis d'éliminer 95 % des contaminants présents. On constate donc que le lessivage complet des surfactants est long, et qu'en l'absence de leur dégradation, une forte mobilisation perdure. Il est donc essentiel d'utiliser des agents rapidement biodégradables pour limiter l'impact d'une mobilisation ultérieure au traitement. Le test de mobilisation par lixiviation en colonne réalisé immédiatement après le lavage du sol constitue donc le scénario le plus pessimiste. La dégradation des surfactants dans le sol n'a pas été étudiée. En revanche, lorsque le test de mobilisation est réalisé un mois après que le sol ait été traité avec la mousse de LB, la quantité de TPH mobilisée de $0,05 \text{ g kg}^{-1}$ n'est plus que dix fois supérieure à ce que l'on obtient sur le sol non traité.

Par conséquent, une opération d'élimination du surfactant résiduel doit être menée à la fin du traitement en abaissant sa teneur en deçà de sa CMC. En effet, Macur et Inskeep (1999)

ont montré que pour le witconol SN70 (surfactant neutre, éthoxylate d'alcool (EA)) à des concentrations supérieures à sa CMC, la dégradation de l'hexane et du phénanthrène ont été fortement diminuées. Ces auteurs pensent que le surfactant inhibe ou ralentit le transfert des composés organiques à travers les membranes bactériennes. Par ailleurs, Deschenes et al. (1996) ont attribué le ralentissement de la biodégradation à l'utilisation préférentielle des surfactants comme substrat.

Finalement, la teneur résiduelle en HAP totaux (9 mg kg^{-1}) mesurée un mois après que le sol ait été traité avec LB et lavé avec 10 PV d'ED, se trouve en deçà de la valeur seuil fixée par la réglementation polonaise pour les HAP totaux (soit 20 mg kg^{-1}) dans les sols permettant de réutiliser le site pollué en tant que domaine public.

Par ailleurs, nous avons observé que la déstabilisation des mousses de CB, de CHS et de SDS récupérées au cours du traitement du sol devient très difficile, nécessitant un bain thermostaté à 40°C . La déstabilisation rapide des mousses contaminées est nécessaire pour faciliter leur gestion et leur traitement. Ce problème survient pour les surfactants dont les mousses sont très stables, et peut être difficile à gérer pour une application sur le terrain.

La stabilité du film de mousse dépend de la structure chimique du surfactant. Les principales interactions qui entrent en jeu pour stabiliser le film sont la répulsion électrostatique, les effets stériques, la cohésion intermoléculaire qui fait intervenir des liaisons hydrogène et de Van der Waals. Les durées de demi-vie du SDS, du CHS et de CB sont longues, contrairement à celle de LB (cf. Tableau 3). Si la stabilité des mousses de SDS est principalement d'origine électrostatique, celle de CB et CHS est attribuable aux liaisons hydrogènes intermoléculaires entre fonctions amide. A l'exception de LB, la déstabilisation des mousses apparaît de plus en plus difficile au cours du traitement. La concentration en surfactant dans la phase liquide récupérée à la sortie du sol varie entre 0 et 2,7 % pour CB. Toutefois, on a observé que la stabilité des mousses est indépendante de la concentration en surfactant dans le film entre 0,05 et 2 %. Par ailleurs, on a observé que lorsqu'on essore la laine de verre utilisée pour déstabiliser les mousses, de grandes quantités de mousse s'en dégagent. Cela montre bien la forte stabilité des mousses en fin de traitement.

Après avoir étudié les performances de plusieurs mousses de surfactants pour laver le sol, nous en avons conclu que les plus efficaces sont les dérivés de la bétaine. De plus, ils se dosent très facilement sur le terrain par colorimétrie, contrairement à CHS. C'est un point crucial pour le suivi et le réajustement de cet additif au cours du traitement. Par ailleurs, bien que la LB s'adsorbe plus que CB, elle apparaît plus pratique à manipuler car ses mousses sont beaucoup moins persistantes.

Après avoir étudié le traitement du sol pollué avec les différentes mousses, nous relatons maintenant, dans le cadre de notre approche RFRS, les essais de traitabilité des différents lixiviats de sol issus de la déstabilisation des mousses polluées. Nous considérons à nouveau l'ensemble des surfactants évalués précédemment car la sélection du surfactant sera réalisée sur le traitement global.

4.2. Régénération des fluides d'extraction

4.2.1. Protocoles expérimentaux

4.2.1.1. Séparation membranaire

Dans ce travail, nos mesures de filtration ont été réalisées en mode batch (recyclage du rétentat) avec des membranes organiques d'ultra (UF) et de basse microfiltration (MF). Ce choix a été guidé par la taille des émulsions comprise entre 0,05 et 7 μm , lesquelles doivent être retenues.

Deux modules de filtration ont été utilisés pour les mesures au laboratoire (Figure 19). Il s'agit, d'une part, d'un module plan (Ray-flow, Orélis Novasep) qui utilise des membranes organiques en polyéthersulfone (PES) non chargées et de Seuil de Coupure (SC) égal à 30, 40 et 100 kDa, et d'autre part, un module tubulaire Orélis qui utilise des membranes céramiques tubulaires Kérasep (Orélis Novasep) en dioxyde de titane (point isoélectrique de 6,5 (Yezek et al., 1998)) de SC égaux à 50, 150 et 300 kDa et de diamètre de pore 0,1 μm . Ces études ont eu pour but de déterminer l'influence du SC sur la transmission du surfactant et la rétention des TPH (R_{TPH}).

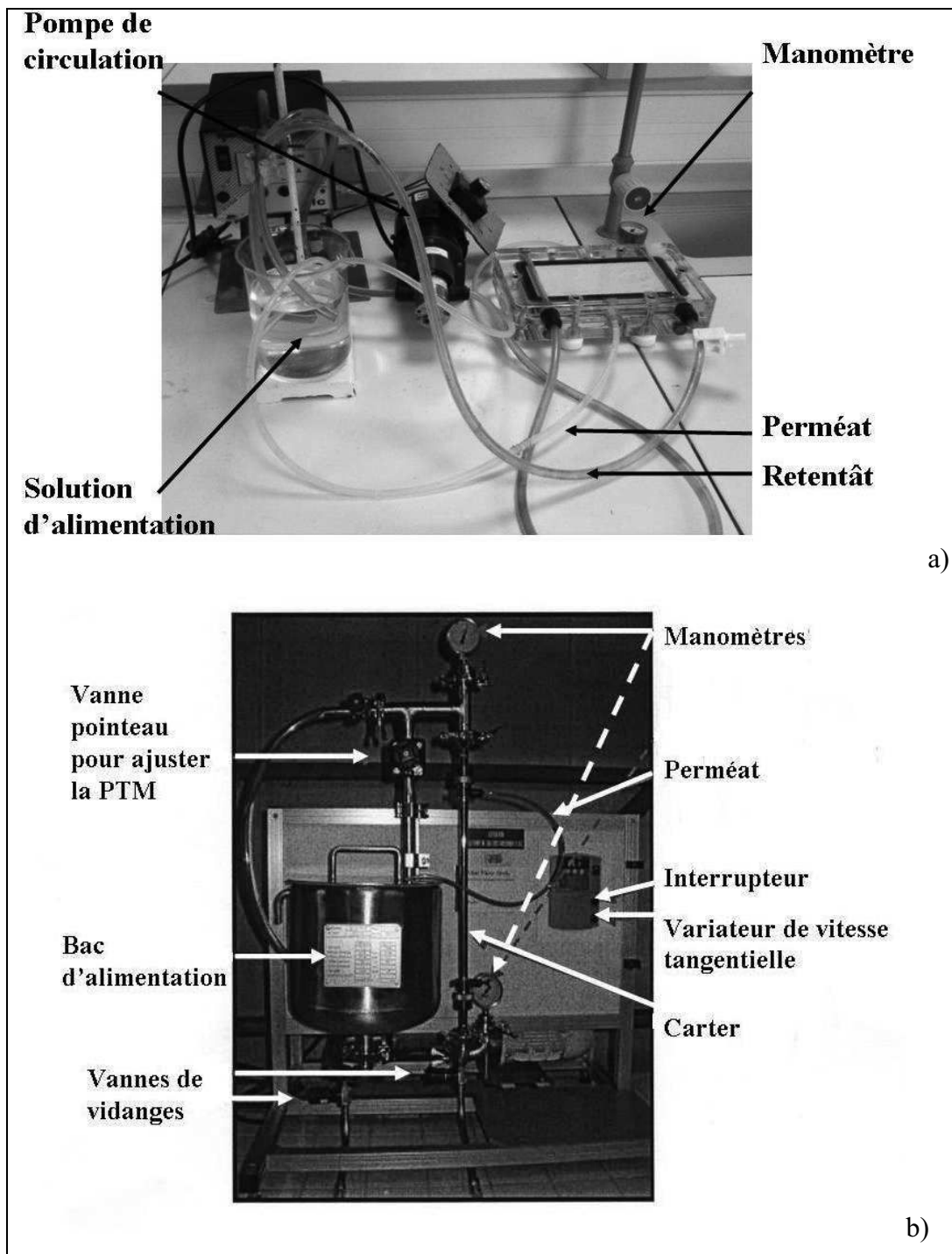


Figure 19 : Dispositifs de filtration utilisés au laboratoire.

Des solutions polluées contenant 2 % de surfactant (CB, CHS, LB, SDS et TX100) ont été filtrées. Nous avons gardé le surfactant SDS malgré des résultats en traitement de sols peu satisfaisants car l'objectif était d'évaluer les différents surfactants par rapport au traitement global du sol et des effluents liquides.

Dans cette étude, nous avons aussi considéré un surfactant neutre, le TX100, afin de voir si les propriétés de filtrations sont différentes.

Une vitesse tangentielle de $0,24 \text{ m s}^{-1}$ ($Re = 350$) a été utilisée pour le module plan et une vitesse comprise entre $2,4$ et $6,1 \text{ m s}^{-1}$ ($Re = 17000-43000$) pour le module tubulaire. Le flux à l'eau pure (J_w) et le flux volumique de perméat (J_v) ont été déterminés selon l'équation ci-dessous :

$$J_v(J_w) = \frac{m_p}{\rho_{eau} S_m \Delta t} \quad (7)$$

où m_p désigne la masse de perméat, ρ_{eau} la masse volumique de l'eau, S_m la surface de la membrane et Δt le temps nécessaire pour récupérer une masse m_p de perméat. Les taux de rétention (R) et de transmission observés (T), utilisés ici pour mesurer la rétention des TPH et le transfert des surfactants sont définis selon :

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (8)$$

et

$$T = 1 - R = \frac{C_p}{C_a} \quad (9)$$

où C_p et C_a désignent les concentrations d'une espèce dans le perméat et l'alimentation, respectivement.

Un pré-traitement d'oxydation par du permanganate a été évalué avant la filtration. Pour cela, 1 litre de solution polluée (TPH égale à 900 mg l^{-1}) contenant 2 % de LB en masse a été ajusté à pH 2 (avec du H_2SO_4 concentré à 98 %), puis oxydé par addition de 2 g de KMnO_4 en poudre.

Le permanganate a été rajouté par portions de 0,2 g pour une meilleure solubilisation. Ensuite, le mélange a été laissé sous agitation lente pendant 12 h. Après l'arrêt de l'agitation, un précipité s'est lentement séparé du surnageant clair. Le surnageant a tout d'abord été oxygéné par bullage à l'air pendant 4 h puis réajusté à pH 7 (avec NaOH 0,1M) pour faire précipiter les ions Mn^{2+} formés. Ensuite, il a été filtré sur papier filtre Whatman n°4 (rétention de particules $> 17 \mu\text{m}$) et sur une membrane plane de 100 kDa. La rétention des TPH et la

transmission du surfactant ont été évaluées. Les rapports DBO₅ et DCO ont également été déterminés pour les filtrats.

4.2.1.2. Traitement par neutralisation-floculation

Le traitement par neutralisation-floculation des solutions polluées a pu être réalisé avec les surfactants SDS et CHS uniquement. Dans le cas des surfactants CB et LB les essais n'ont pas été concluants. L'étape de neutralisation a été réalisée sur 100 ml de solution polluée en utilisant du chlorure d'aluminium (AlCl₃) ou du bromure de céthyle triméthyle ammonium (CTAB). La performance de AlCl₃ a été maintes fois prouvée, de même que d'autres avantages comme son coût modéré (environ 400 € tonne⁻¹) et sa facilité à être manipulé. Le CTAB, malgré son coût élevé (environ 7000 € tonne⁻¹), est efficace pour neutraliser des émulsions pétrolières stables produites en récupération améliorée du pétrole (EOR, Hirasaki et al., 2011). L'ajout de CTAB à 200 mg l⁻¹ permet une séparation en 2 h. Ce surfactant cationique pourrait donc réduire la charge de surface des émulsions et produire leur coalescence. Les concentrations des solutions de coagulants utilisées ont été de 0,1 M (13,3 g l⁻¹) pour AlCl₃ et de 0,55 mM (200 mg l⁻¹) pour le CTAB. Le pH initial des solutions polluées était de 7,7. L'acidité de la solution de AlCl₃ a nécessité un réajustement du pH à 6 (avec NaOH 1 M) après chaque ajout. Le polyacrylate de diméthyle aminoéthyle (ADAM) a été utilisé comme agent floculant. Il a été préparé à la concentration de 1 g l⁻¹ par dissolution du polymère dans l'eau. L'ADAM est un copolymère dont la structure contient des fonctions amide, ammonium et ester (Figure 20). Il possède une masse molaire de plusieurs millions de Daltons (Da) qui lui permet d'atteindre des performances remarquables en termes de densité et de taille de floes. L'agitation du milieu a été réalisée pendant 15 min, après chaque ajout de coagulant, puis des mesures ont été réalisées sur l'échantillon à l'aide du Zetasizer Nano Zs. Les données obtenues ont concerné les diamètres hydrodynamiques moyens des particules et leur déviation, la distribution de tailles volumiques de particules, les potentiels ζ et leur déviation.

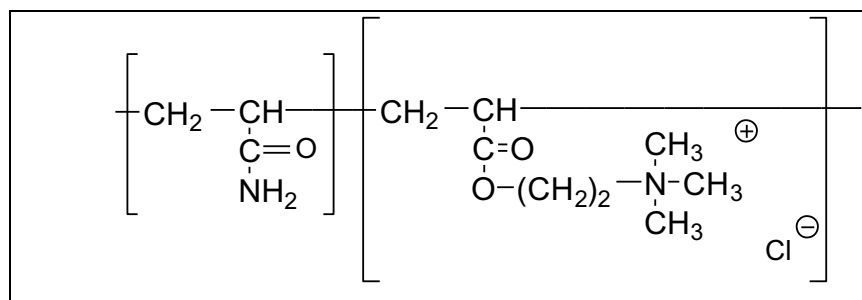


Figure 20 : Structure chimique de l'ADAM.

4.2.1.3. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide a été effectuée avec l'acétate d'éthyle ou le méthyle tertio-butyle éther (MTBE) sur les solutions de CB, CHS, LB et SDS polluées obtenues après dilution par deux et ajustement de leur pH à 7. Les solvants ont été ajoutés dans un rapport volumique de 1/3 par rapport à la solution polluée. Ils ont été mis en contact délicatement avec les solutions polluées pour éviter le risque d'émulsification. Après contact, l'ensemble a été placé sous faible agitation pendant une nuit. Après cette étape, nous avons déterminé la constante de partage (K_p) des TPH entre la phase aqueuse et le solvant. Les mesures de concentration polluants et de surfactants ont été effectuées dans la phase aqueuse, avant et après contact avec le solvant.

4.2.1.4. Traitement par boues activées

Les essais de biodégradation ont été réalisés au laboratoire à l'aide de boues activées provenant de la station d'épuration (STEP) de Port Douvot de la ville de Besançon. La concentration de la boue activée était de 4 g l^{-1} et son pH égal à 6,9. La solution de LB polluée (2 %) a été divisée en trois échantillons de 50 ml, l'un d'eux servant de témoin et les deux autres pour évaluer la reproductibilité des mesures. 50 ml de boues activées (ou 50 ml d'eau pour l'échantillon témoin) ont été additionnés aux solutions polluées puis les solutions obtenues traitées par des cycles d'aération et de repos de 12 h pendant 7 jours. Un suivi sur 30 jours a été réalisé pour l'échantillon témoin sans boue activée. Les échantillons ont été analysés en surfactant et TPH. Un bilan de matière a été réalisé sur ces espèces. Les paramètres DBO_5 et DCO ont également été mesurés au début et à la fin du traitement pour les trois échantillons.

4.2.2. Résultats et discussion

➤ *Caractérisation des lixiviats pollués*

La phase liquide obtenue après déstabilisation des mousses contaminées a été étudiée au cours du traitement. La répartition en pourcentage volumique de la taille des agrégats formés par les surfactants est présentée sur la Figure 21. On observe que ces tailles augmentent au cours de la progression du lavage du sol contaminé. Tandis que la solution injectée ne contient que de petits édifices micellaires de l'ordre du nm, ceux-ci sont rapidement convertis en microémulsions du fait de la solubilisation des hydrocarbures au cours du lavage. On observe que la taille des micelles de SDS à 0 PV est plus petite que pour les autres surfactants. Ceci s'explique par une répulsion électrostatique entre les têtes polaires chargées. On observe aussi que la distribution de taille des microémulsions est répartie selon trois composantes principales situées près de 0,1, 1 et 5 μm . La composante à $\sim 0,1 \mu\text{m}$ est minoritaire. Dans le cas de CB on a réalisé des mesures après 0,67 et 1,86 PV injectés. On constate que la distribution de taille des émulsions se décale vers les tailles plus importantes avec l'augmentation du nombre de PV, évoluant vers une seule composante positionnée à $\sim 8 \mu\text{m}$. Ces observations de taille ont guidé le choix des membranes de filtration.

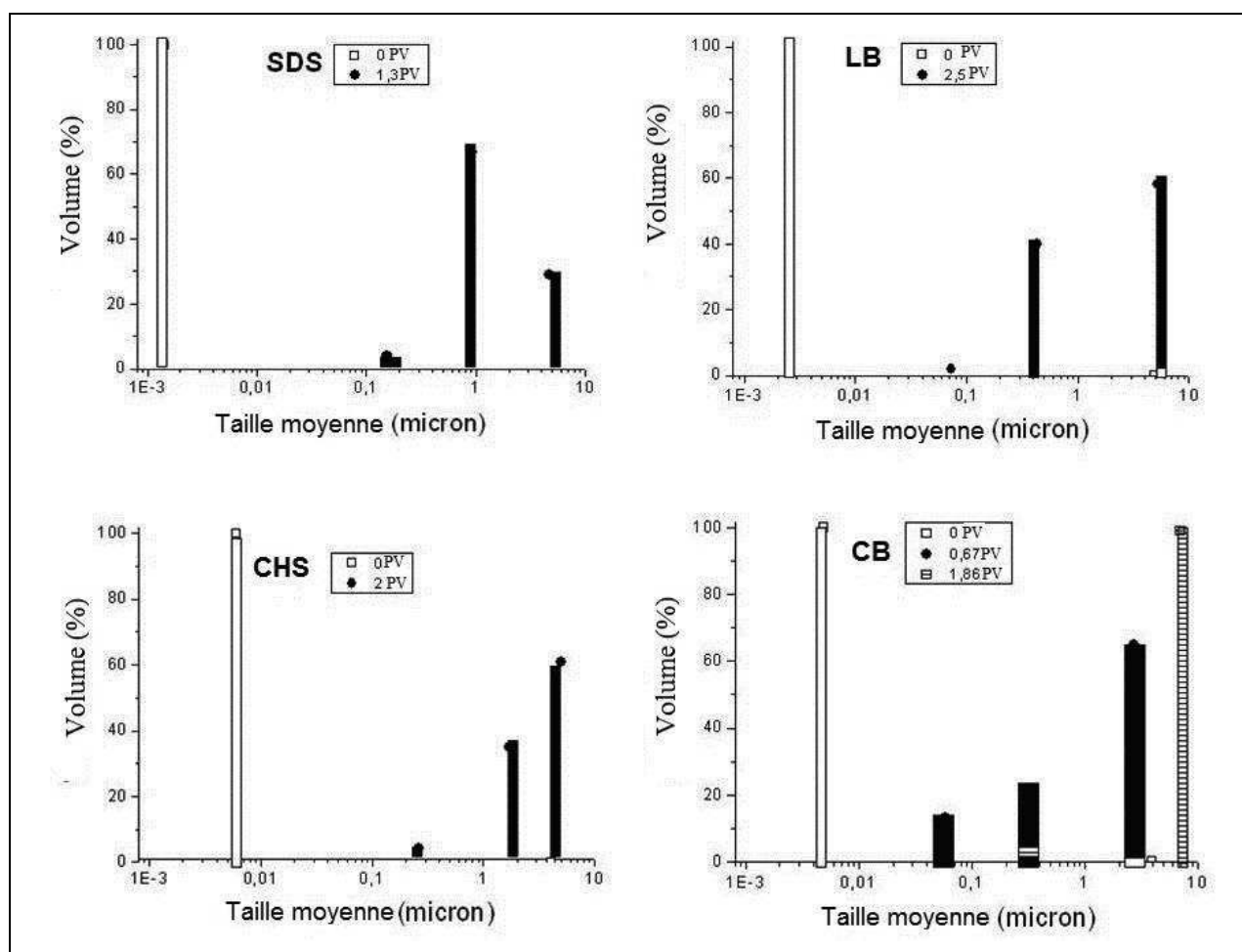


Figure 21 : Distribution volumique (%) de la taille des édifices de surfactants dans la phase aqueuse des mousses déstabilisées à différents PV injectés. $\text{pH}_{\text{solution}} = 6,5$; $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les valeurs de ζ des microémulsions dans les suspensions contaminées sont : $-7,9 \pm 8,7\text{ mV}$ pour CB, $-21,4 \pm 16,1\text{ mV}$ pour CHS, $-6,6 \pm 8,9\text{ mV}$ pour LB et $-43,8 \pm 12,9\text{ mV}$ pour SDS. On constate donc qu'une charge de surface est observée pour SDS et, dans une moindre mesure, pour CHS. En revanche, les microémulsions avec CB et LB ne sont pas chargées en accord avec leur nature zwitterionique. La charge de surface observée pour CHS est expliquée par un espacement de 5 liaisons entre les charges électriques, contre 2-3 seulement pour les bétaines.

➤ Séparation membranaire

Peu de travaux ont été publiés sur la récupération des surfactants par UF. Kowalska (2006) a étudié la rétention du SDS avec des membranes de 10 et 30 kDa, mais pour des concentrations inférieures à la CMC. Ils rapportent une rétention entre 0 et 80 % suivant la concentration du sel (Kowalska et al., 2004 et 2006; Majewska-Nowak et al., 2008). Ang et Abdul (1994) ont testé des membranes de 50 et 500 kDa pour séparer le witconol SN70 (surfactant EA, CMC à 0,5 %) d'un lixiviat de sol (contaminé par des biphényles polychlorés) prélevé en nappe et contenant entre 0,19 et 0,75 % de surfactant. Des taux de transmission de surfactant de 46 et 67 % avec des taux de rétention de polluant de 94 et 90 % ont été rapportés pour des membranes de 50 (acrylonitrile et méthyl-méthacrylate) et 500 kDa (PES). Cette étude présente donc des résultats prometteurs pour un traitement par UF.

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur la filtration de solutions polluées contenant 2 % de surfactant. Une première étude a été réalisée avec le module plan parce que ce dernier ne nécessite que de faibles quantités de solutions (150 ml). En revanche, les faibles vitesses tangentielles ($\sim 0,2 \text{ m s}^{-1}$) pourraient ne pas permettre d'éliminer un effet de polarisation de concentration. Cet effet peut affecter à la fois R_{TPH} et le flux de perméat (Degrémont, 2005). Sur la Figure 22, on a rassemblé les valeurs de transmission des surfactants en fonction du SC des membranes. On observe de faibles valeurs comprises entre 2 et 10 % et échelonnées comme suit : 2-3 % pour CHS, ~ 5 % pour CB, LB et TX100 et 6-10 % pour SDS. Des facteurs qui pourraient influencer sur la transmission du surfactant sont la concentration en solution par rapport à la CMC, la taille et la charge des édifices en suspension, l'adsorption de surfactant. On observe donc grosso-modo que les édifices avec SDS, plus petits parce que de plus forte densité de charge, ont une transmission un peu meilleure. Pour l'ensemble des surfactants, on a constaté que les valeurs de transmission sont généralement peu affectées par la PTM dans la gamme de 0,5 à 2 bar. Une légère influence est observée pour CHS et SDS, la transmission augmentant d'environ 3 % par bar dû probablement à un effet de polarisation de concentration (cf. annexe 15). Comme la transmission du SDS est voisine de celle de la LB, et que le premier s'est avéré inadapté au lavage de sol par les mousses, nous focalisons désormais notre attention sur le second. La filtration des solutions de LB (à 2 % en masse) polluées a été réalisée à vitesse tangentielle élevée ($V_{tang} = 6,1 \text{ m s}^{-1}$) à travers des membranes tubulaires. La faible persistance des mousses de LB aide à réduire le problème du moussage dû à l'agitation. On présente successivement les valeurs de transmission du surfactant (Figure 22), de R_{TPH} (Tableau 6) et

de flux relatifs (flux de perméat sur flux à l'eau pure) (Figure 23) en fonction des membranes utilisées.

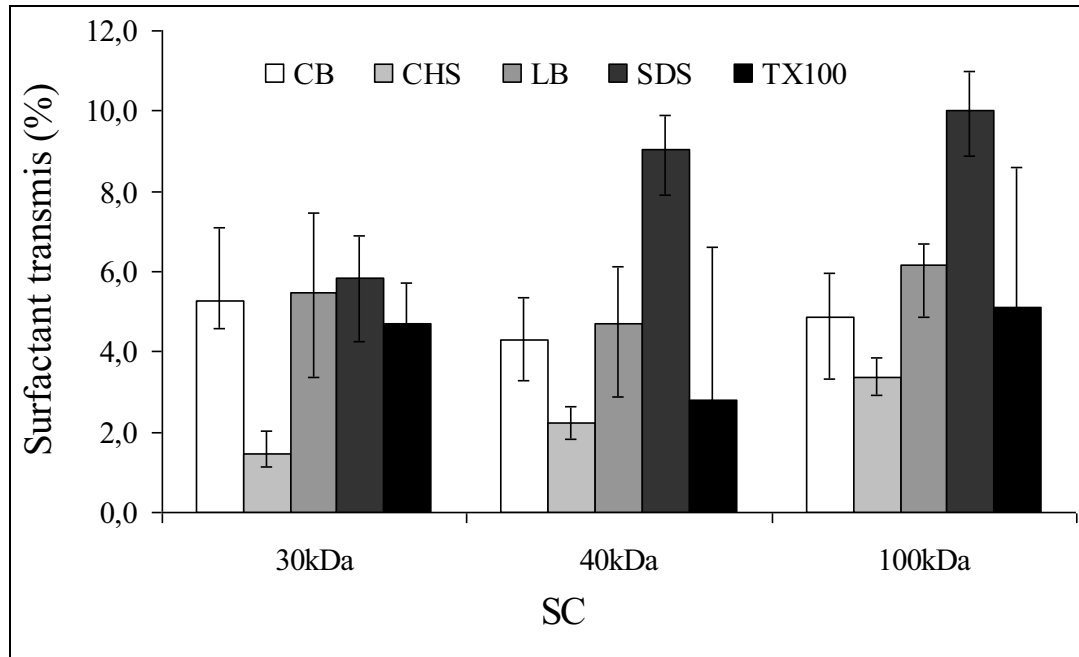


Figure 22 : Transmission de surfactant (2 %) pour différents SC de membranes d'UF.

pH = 6,5; T = 20 °C; Membranes en PES; PTM = 1 bar.

| SC | 50 kDa | 150 kDa | 300 kDa | 0,1 µm |
|----------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| R_{TPH} (%) | 99,9 ± 0,05 | 99,3 ± 0,6 | 94,9 ± 1,8 | 75,0 ± 3,0 |

Tableau 5 : Rétention des TPH en fonction du SC de membranes tubulaires. pH = 6,5;

$V_{\text{tang}} = 6,1 \text{ m s}^{-1}$, PTM = 1,5 bar; $[\text{TPH}]_0 = 885 \pm 10 \text{ mg l}^{-1}$.

On observe un changement important des propriétés de filtration entre l'UF et la MF sur l'ensemble des paramètres suivis. Les tailles de pores sont estimées à 5 (50 kDa), 10 (150 kDa) et 30 nm (300 kDa) pour les membranes d'UF (données Orélis, communication personnelle). La transmission des TPH varie significativement avec le SC : 1/1000 pour 50 kDa, 1/150 pour 150 kDa, 1/20 pour 300 kDa et 1/4 pour 0,1 µm. De même, la transmission de LB (T_{LB}) augmente de 3 à 5 % en UF, puis à 11 % pour la membrane de taille de pore 0,1 µm. Enfin, le flux relatif de perméat (J_p/J_w) se situe autour de 35 % en UF et à 65 % pour la membrane à 0,1 µm. La MF doit être écartée car elle ne permet pas une rétention suffisante des contaminants pour pouvoir réinjecter le perméat dans le sol. On constate que dans nos conditions de concentrations en surfactant et TPH, on ne peut pas espérer récupérer une

fraction significative de surfactants, mais qu'on peut vraiment épurer la solution en abaissant la concentration en TPH en dessous de 1 mg l^{-1} , et la désinfecter (Mémento technique de l'eau, 2005) pour réduire la biodégradation des surfactants à réutiliser. En revanche, une étude approfondie est nécessaire pour comprendre l'origine des écarts observés entre nos valeurs de transmission de surfactants et celles plus élevées rapportées dans la littérature (Ang et Abdul, 1994; Kowalska et al., 2004 et 2006; Majewska-Nowak et al., 2008).

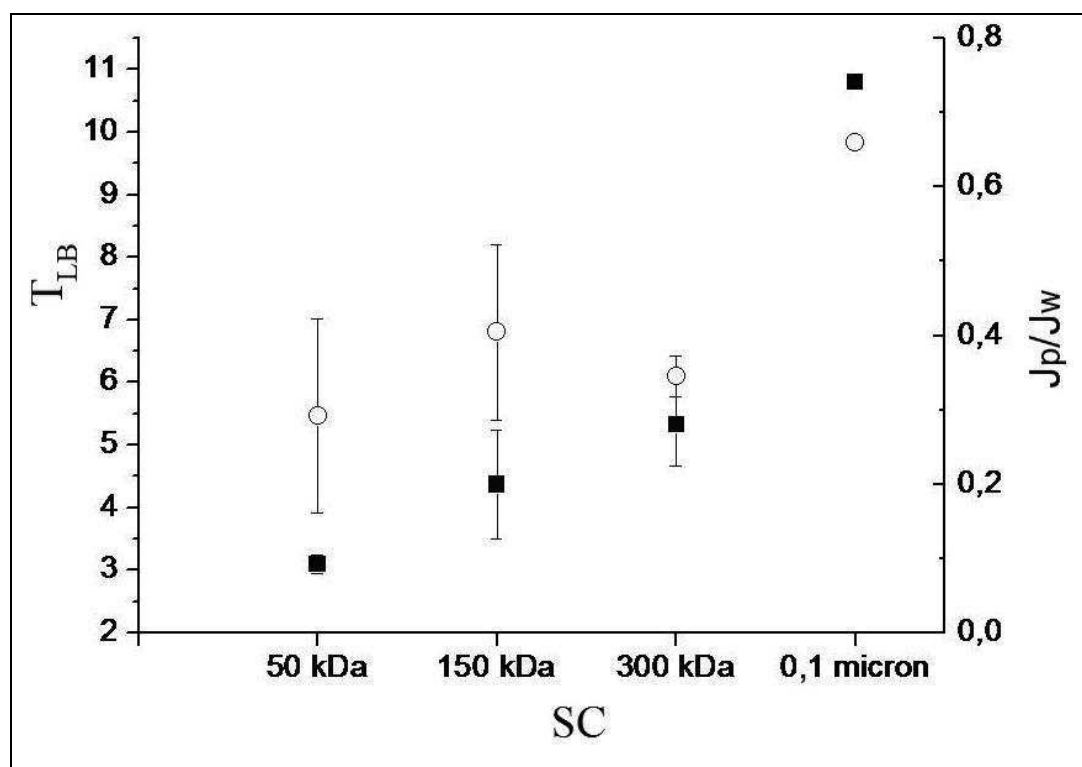


Figure 23 : Transmission de LB (■) et flux relatif de perméat (○) en fonction du SC des membranes tubulaires utilisées. PTM = 1,5 bar; $[TPH]_0 = 885 \pm 10 \text{ mg l}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Solution de LB à 2 %.

Sur la Figure 24, nous présentons les évolutions de la solubilisation des TPH et de la transmission de LB en fonction de la concentration en surfactant. On observe que l'augmentation de la concentration en surfactant s'accompagne d'une augmentation de la solubilisation des TPH, mais aussi d'une diminution de la transmission de LB. Cette dernière chute de 65 % à moins de 5 % lorsque la concentration en LB de la solution à filtrer passe de 0,1 à 2 %. On voit donc que, bien que l'on soit toujours largement au-delà de la CMC ($4,8 \times 10^{-4} \text{ %}$), on peut tout de même récupérer plus de la moitié du surfactant.

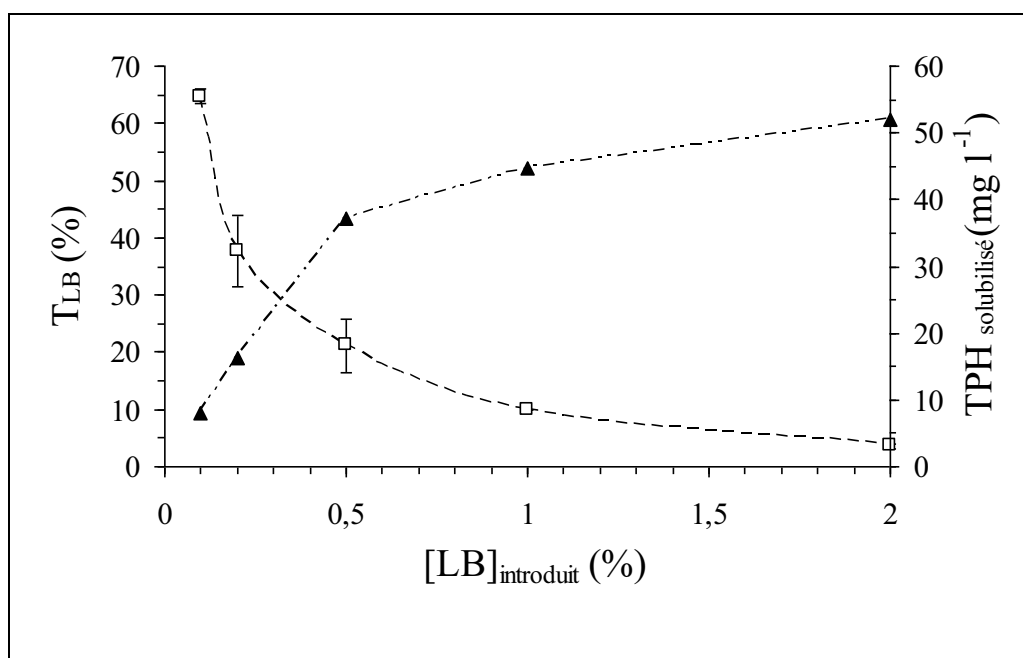


Figure 24 : T_{LB} (\square) et TPH solubilisé (\blacktriangle) en fonction de la concentration en surfactant introduit. pH = 6,5; SC : 100 kDa; PTM = 1 bar; $V_{\text{tang}} = 0,24\ m\ s^{-1}$.

La concentration optimale de surfactant LB à utiliser pour les opérations est présentée sur la Figure 25 par déduction des deux courbes de la figure précédente. On constate qu'elle correspond à la concentration de 0,5 %, qui permet une récupération moyenne de surfactant d'environ 20 % tout en conservant environ deux-tiers des capacités d'extraction du surfactant à 2 %.

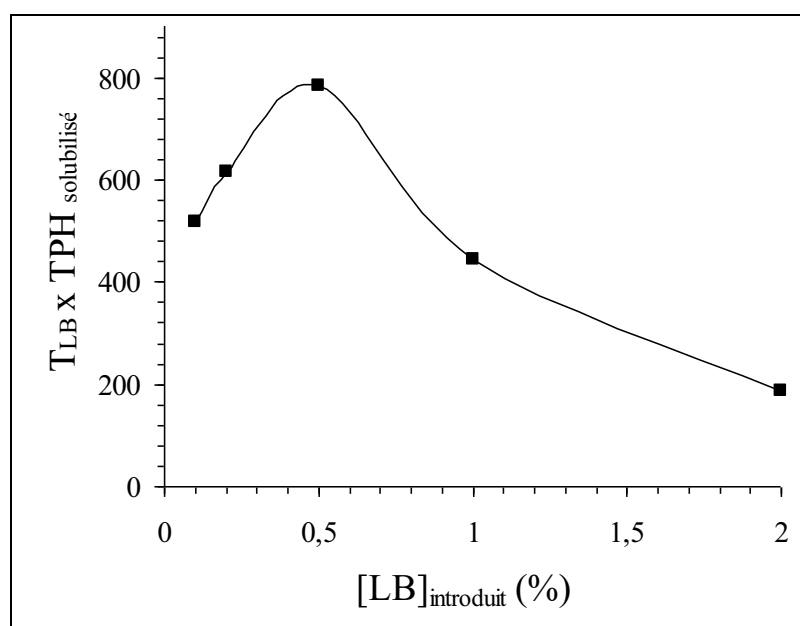


Figure 25 : Concentration optimale du surfactant LB calculée à partir de la solubilisation des TPH dans les lixiviats du sol et du taux de transmission du surfactant par UF.

Par ailleurs, la faible transmission du surfactant LB (~ 5 %) obtenue pour des solutions de LB à 2 % nous a conduits à chercher une amélioration via un pré-traitement d'oxydation. L'oxydation par le permanganate d'émulsions huileuses dans l'eau permet souvent de les déstabiliser. Nous avons effectivement observé que le permanganate est très efficace à concentration relativement faible pour déstabiliser les microémulsions et séparer les hydrocarbures. L'abattement des TPH et la récupération de LB après les étapes d'oxydation seule, d'UF seule et d'oxydation + UF sont rassemblés dans le Tableau 6.

| Paramètres | TPH (mg l ⁻¹) | [LB] (mg l ⁻¹) | DBO ₅ / DCO | Abattement (%) | Récupération (%) |
|--|---------------------------|----------------------------|------------------------|----------------|------------------|
| Lixiviat | 490 | 21000 | 0,28 | - | - |
| Après oxydation par le KMnO ₄ | 87 | 5700 | 0,42 | 82 | 27 |
| Après UF seule | 5 | 1050 | 0,27 | 99 | 5 |
| Après Oxydation + UF | 5 | 5300 | 0,38 | 99 | 25 |

Tableau 6 : Abattement des TPH et récupération du surfactant LB depuis le lixiviat du sol en utilisant un pré-traitement d'oxydation avant UF. $[\text{KMnO}_4]_0 = 2 \text{ g l}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 2$; SC : 100 kDa; $V_{\text{tang}} = 0,24 \text{ m s}^{-1}$; PTM = 1 bar.

On constate que ce pré-traitement oxydatif permet une augmentation significative de la récupération de LB de 5 à 25 %, tout en conservant un fort abattement des TPH (99 %). La biodégradabilité de l'effluent est aussi améliorée par ce pré-traitement ainsi que la filtrabilité de la solution, comme le montre la Figure 26. Le flux de perméat relatif obtenu après le pré-traitement oxydatif a été amélioré de 20 % comparé à celui de la filtration directe.

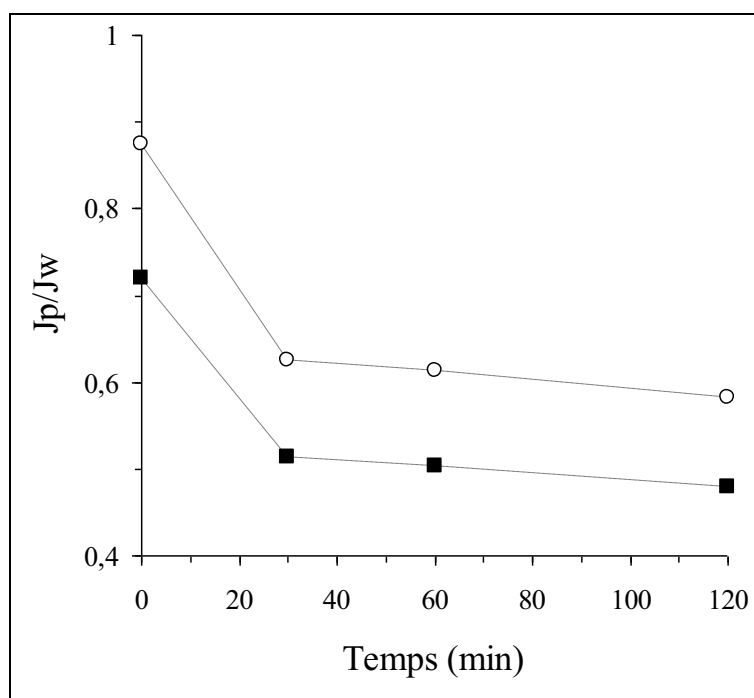


Figure 26 : Variation du flux de perméat avec (○) ou sans (■) pré-oxydation par KMnO_4 .
 $V_{\text{tang}} = 0,24 \text{ m s}^{-1}$; SC : 100 kDa; $J_w = 0,35 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$; PTM = 1 bar; pH = 6,5; T = 20 °C.

➤ *Traitement par neutralisation-floculation*

Une autre possibilité de traitement est la déstabilisation des microémulsions polluées par neutralisation de charge. Sur la Figure 27 est présentée l'évolution des potentiels ζ des suspensions de SDS et CHS en fonction de la concentration du coagulant introduit. Contrairement à SDS et CHS, les émulsions formées avec CB et LB ne portant pas de charge, (ζ_0 respectivement égaux à $-7,9 \pm 8,7$ et $-6,6 \pm 8,9$ mV) elles et n'ont donc pas réagi avec les agents coagulants. Cette absence de charge de surface provient de la proximité entre les fragments de charge opposée sur la structure chimique des bétaines (cf. annexe 10). Les micelles de SDS et de CHS sont toutes chargées négativement en surface. AlCl_3 est un coagulant classique très efficace à cause de sa densité de charge élevée. L'utilisation du CTAB en combinaison d'un floculant a été suggérée par Hirasaki et al. (2011) pour séparer des mélanges eau-hydrocarbures en EOR. L'intérêt du CTAB est d'éviter l'introduction de métaux pouvant ensuite générer des problèmes lors de l'utilisation des hydrocarbures récupérés. En revanche, le CTAB est un réactif beaucoup plus onéreux que AlCl_3 . On observe que le CTAB neutralise, légèrement mieux les émulsions que AlCl_3 . Par ailleurs, dans le cas de CTAB, les émulsions à base de CHS sont neutralisées pour une plus faible concentration de CTAB que celles avec le SDS car leur charge de surface est plus faible. Les dosages n'ont

pas été poursuivis au-delà de la neutralisation car on souhaite récupérer du surfactant et le réutiliser en l'absence de coagulant, lequel pourrait perturber le lavage du sol.

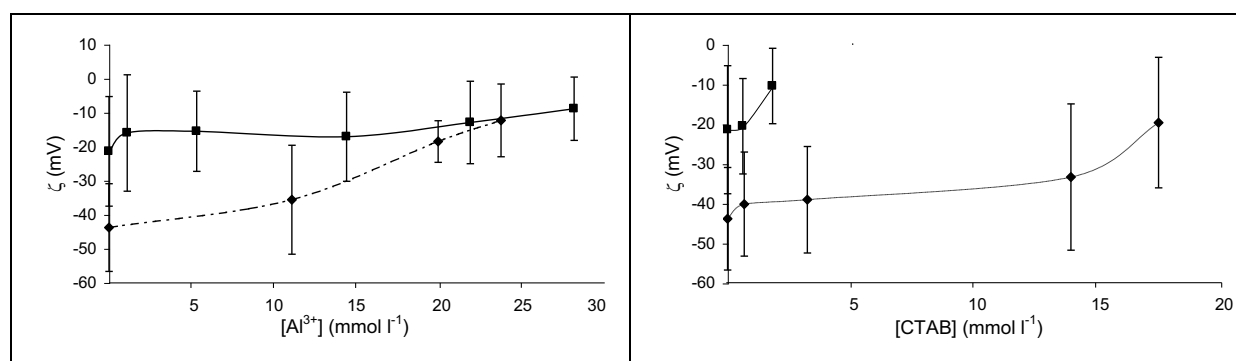


Figure 27 : Effet de la concentration en Al^{3+} et CTAB sur la valeur du potentiel ζ des émulsions de SDS (♦) et CHS (■). pH = 6,5; [surfactant]=1,3 %; $[\text{TPH}]_0 = 500 \text{ mg l}^{-1}$.

L'abattement des TPH après neutralisation et floculation des solutions polluées est présenté sur la Figure 28. On observe qu'un traitement de coagulation (par AlCl_3 ou CTAB) est bien nécessaire préalablement à l'addition de floculant (ADAM) pour abattre efficacement les polluants. L'addition d'ADAM, floculant cationique, est capable de les piéger, mais seulement les plus gros, ce qui ne permet pas un abattement suffisant des hydrocarbures.

Le traitement avec AlCl_3 et l'ADAM permet d'abattre plus de 94 et 80 % des TPH dans les solutions de SDS et CHS, respectivement, tandis que l'ADAM seul ne permet d'abattre que 40 et 55 % des TPH dans les solutions de SDS et CHS, respectivement. Les solutions de CHS polluées, dans les deux cas où l'on réalise la neutralisation (avec AlCl_3 et CTAB) plus la floculation par l'ADAM, sont cependant plus difficiles à traiter, à la fois du point de vue de la cinétique de séparation de phase que de l'abattement des TPH. En effet, la sédimentation des émulsions de CHS n'est pas si évidente. Tandis que le temps nécessaire à la séparation liquide-solide est de 12 h pour les suspensions de CHS, il n'est que de 5 min pour celles de SDS.

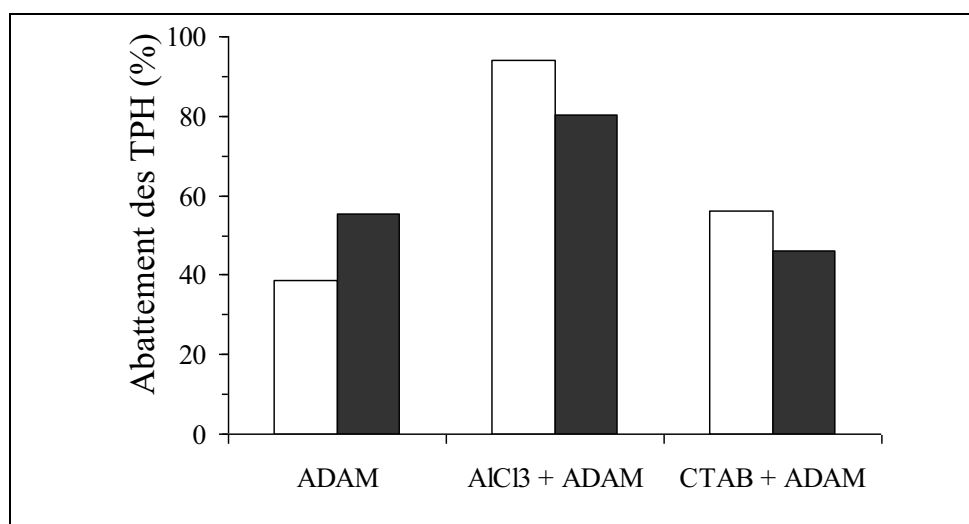


Figure 28 : Abattement des TPH dans les solutions de SDS (□) et CHS (■) polluées en fonction des réactifs utilisés. pH = 6,5; [surfactant]₀ = 1,3 %; [TPH]₀ = 500 mg l⁻¹.

La Figure 29 présente la fraction de surfactant récupérée après traitement de neutralisation-floculation. On observe qu'à l'exception du traitement direct avec l'ADAM, la fraction de surfactant récupérée est faible (< 12 %). La fraction de SDS récupérée est cependant significativement plus élevée que celle de CHS. L'option la plus intéressante consiste donc à mener un traitement de coagulation-floculation avec AlCl₃ + ADAM sur les solutions de SDS polluées. On obtient alors un abattement rapide (5 min) des polluants et une récupération de surfactant d'environ 9 %. Le risque consiste cependant à retourner dans le sol un surfactant déstabilisé par des traces de Al³⁺.

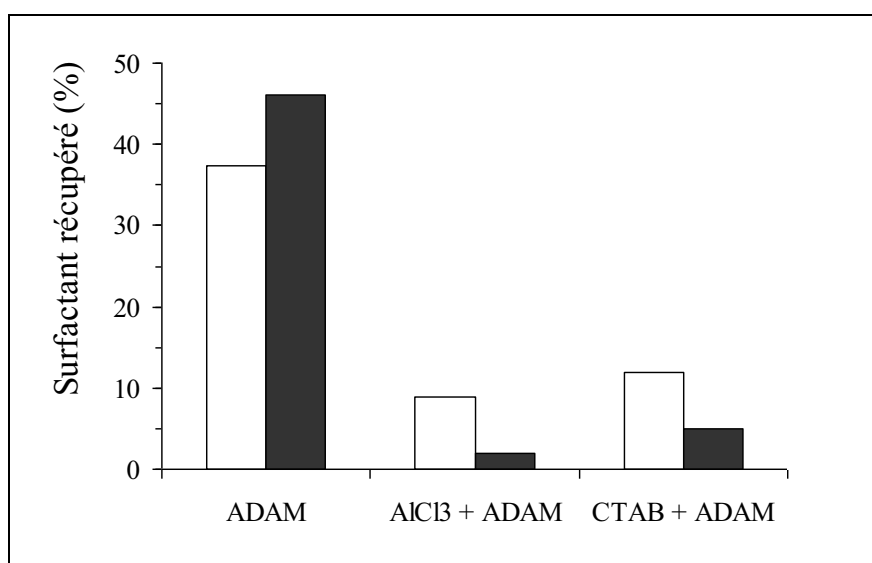


Figure 29 : Surfactant récupéré après séparation par neutralisation-floculation. pH = 6,5; [surfactant]₀ = 1,3 %; [TPH]₀ = 500 mg l⁻¹. Solutions de SDS (□) et CHS (■) polluées.

➤ Extraction liquide-liquide

Enfin, nous présentons les résultats d'une extraction liquide-liquide. La Figure 30 présente l'abattement des TPH et la récupération de surfactants en fonction du solvant non miscible mis en contact avec la solution de surfactant (à 1 %) polluée. L'abattement des TPH est plus important pour l'acétate d'éthyle (96-99 %) que pour le MTBE (60 %). Les constantes de partage (K_p) des hydrocarbures entre les solvants organiques et la phase aqueuse sont regroupées dans le Tableau 7. K_p représente le rapport des concentrations de TPH dans les phases organique et aqueuse. Plus il est élevé, plus faible sera la concentration des TPH dans la phase aqueuse traitée ou, pour un niveau accepté de TPH, plus faible sera la quantité de solvant organique à mettre en contact avec la solution à traiter. La concentration du surfactant affecte évidemment la constante de partage (Kungsanant et al., 2008); K_p diminue lorsqu'elle augmente.

| Surfactants | CB | CHS | LB | SDS |
|------------------|------|------|------|------|
| Acétate d'éthyle | 69,1 | 78,5 | 76,1 | 77,4 |
| MTBE | 4,3 | 4,8 | 6 | 3,6 |

Tableau 7 : Constante de partage (K_p) des TPH entre des solvants organiques et les solutions de surfactant (à 1 %) polluées. pH = 6,5. $[TPH]_{0,CB} = 987,6 \text{ mg l}^{-1}$; $[TPH]_{0,CHS} = 789,2 \text{ mg l}^{-1}$; $[TPH]_{0,LB} = 1048,7 \text{ mg l}^{-1}$; $[TPH]_{0,SDS} = 887,3 \text{ mg l}^{-1}$.

Tandis que la fraction de surfactant récupérée s'élève à 70 % pour les bétaines, elle chute à 40 % pour SDS et CHS.

L'éther diéthylique et l'éther de pétrole testés par ailleurs n'ont pas permis une forte élimination des TPH (respectivement 30 et 40 %).

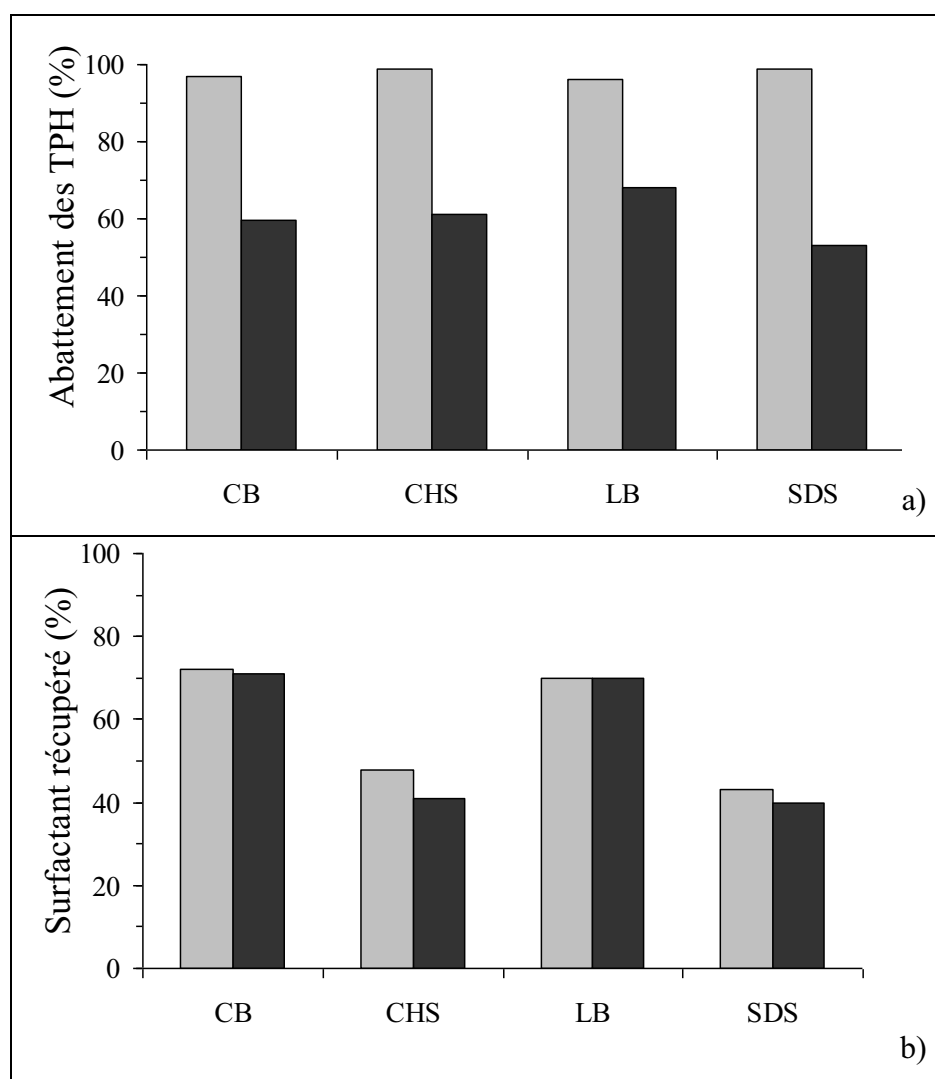


Figure 30 : Abattement des TPH dans la phase aqueuse (a) et pourcentage de surfactant récupéré (b) en fonction du solvant utilisé. (□) : Acétate d'éthyle, (■) : MTBE. $V_{\text{surfactant}} = 5 \text{ ml}$; $V_{\text{solvant}} = 1,7 \text{ ml}$; pH = 6,5; temps de contact = 12 h. Solutions de surfactant à 1 %.

Les solutions traitées doivent être à nouveau utilisées pour fabriquer de nouvelles mousses. Or, on constate qu'il n'est plus possible de fabriquer des mousses avec ces

solutions. Par ailleurs, l'utilisation de solvants organiques représente un danger pour les manipulateurs et des risques de sur-pollution.

➤ *Traitement par boues activées*

Par ailleurs, bien que l'effluent initial soit peu biodégradable ($DBO_5/DCO = 0,26$, $DCO = 32000 \text{ mg l}^{-1}$), nous avons évalué sa biodégradation par boues bactériennes comme possibilité de traitement en fin de dépollution, lorsqu'une réutilisation n'est pas nécessaire. La Figure 31 présente l'évolution de la quantité de LB au cours du temps après mise en contact des solutions polluées avec la boue activée. Un témoin a été réalisé, lequel a été soumis au même traitement (alternance de 12 h d'aération et repos) mais sans boue activée. On observe une chute rapide de la concentration de LB dans les échantillons traités. Après 24 h, on observe une disparition de 80 % de la quantité initiale de LB. Après 30 jours de traitement, 96 % de la quantité initiale de LB a disparu. Par comparaison, on constate que la solution témoin reste stable pendant 5 jours. Ce n'est qu'au delà que la dégradation commence mais elle n'est franche qu'après 25 jours.

A l'issu du traitement avec la boue bactérienne, $67,6 \pm 2,7 \%$ des TPH ont disparu et seulement $0,18 \pm 0,01 \%$ ont été retrouvés dans la boue activée. Les 67,4 % de TPH ont dû probablement être volatilisés et/ou métabolisés.

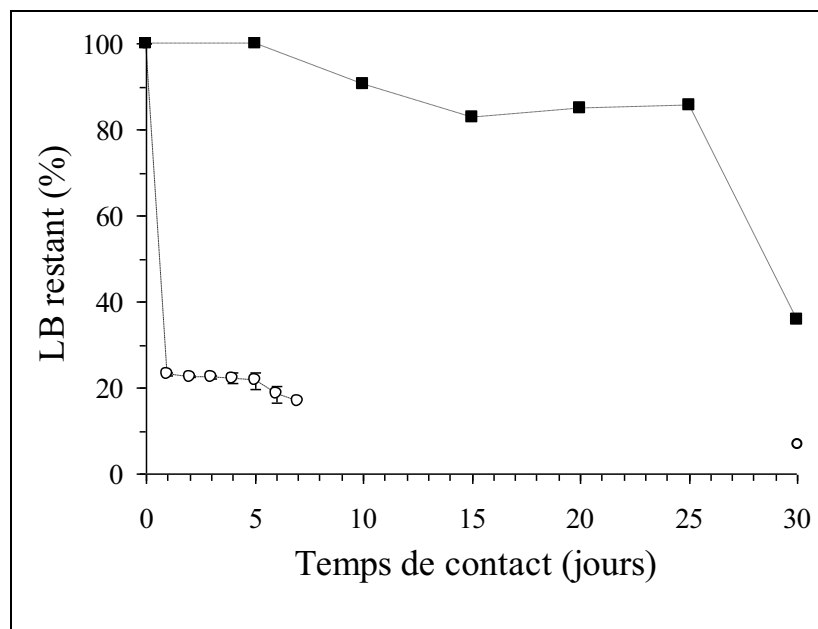


Figure 31 : Evolution de la quantité de LB dans les solutions polluées traitées avec boue activée (○) ou non traitées (■), $[TPH]_0 = 350 \text{ mg l}^{-1}$; $pH = 6,8$; $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3. Conclusion

Dans ce travail, nous avons évalué d'une part, différents surfactants pour extraire des HAP d'un sol fortement pollué, à l'aide de mousses, et d'autre part diverses techniques de traitement pour récupérer les solutions de surfactants après séparation des polluants. Parmi les surfactants étudiés, LB s'est distingué par sa régularité élevée dans l'extraction des polluants et son flux élevé, qui permettent de mener une décontamination uniforme, rapide et conséquente. De plus, ce surfactant s'adsorbe modérément dans le sol et est rapidement biodégradable et non-toxique, ce qui limite les risques de mobilisation par lixiviation et de pollution post-traitement. Enfin, ce surfactant peut être très facilement dosé sur le terrain par colorimétrie.

Divers traitements ont été explorés pour abattre les polluants dans les solutions micellaires obtenues après déstabilisation des mousses contaminées : ultrafiltration, neutralisation-floculation, extraction liquide-liquide et biodégradation. Aucune n'est idéale. Cependant, l'UF a été privilégiée pour réaliser les futurs essais de terrain, car 1) elle garantit l'abattement des TPH à hauteur de 99,3-99,9 % et permet donc la réutilisation des solutions traitées 2) elle permet de récupérer une fraction de surfactant au moins égale à 5 %, dans une solution toujours apte à mousser et sans changement de stabilité de la mousse; 3) elle s'affranchit de l'utilisation de solvants, et donc, offre une meilleure garantie pour la sécurité des travailleurs. Ce traitement physique plutôt que chimique offre donc des garanties sur la qualité de l'effluent traité (aptitude au moussage, décontamination importante), lesquelles sont nécessaires pour assurer le bon fonctionnement de l'extraction des polluants organiques à l'échelle du terrain.

Au regard de l'ensemble des propriétés des surfactants, en particulier sur les aspects lavage de sol par les mousses, traitement des effluents liquides et analyses sur le terrain, nous avons sélectionné la LB pour poursuivre notre évaluation à l'échelle du terrain. Là, nous allons évaluer d'une part, les mousses de LB pour le lavage du sol in-situ et d'autre part notre approche RFRS, notamment à travers les performances de l'UF pour le traitement des effluents liquides et sa stabilité dans le temps.

5. Etude sur le terrain

A l'issue de l'étude menée au laboratoire, les traitements et les conditions physico-chimiques ont été sélectionnées pour passer à l'échelle du terrain. La partie « Etude sur le terrain » vise à 1) évaluer la faisabilité du lavage en cellule avec les mousses ainsi que ses performances; 2) évaluer les performances et la stabilité du traitement des lixiviats, et leur réutilisation pour le lavage de sols.

5.1. Préparation et mise en œuvre du traitement de sol

Un lavage du sol avec le surfactant LB a été réalisé sur le site de Solec Kujawski : Les objectifs étaient d'évaluer 1) la stratégie de réutilisation des fluides d'extraction, 2) la technique de lavage avec des mousses en injectant 5 PV (extraction de la fraction mobile des contaminants) d'une solution de LB à 2 %, et 3) les coûts associés au traitement. Le traitement a été mené durant quatre semaines à l'automne 2012. Ce traitement a consisté au lavage in-situ du sol pollué avec le surfactant LB réutilisé à pH neutre. Les effluents pollués ont été traités par UF sur un module membranaire Koch. La préparation et la mise en place de la zone test ont été réalisées par la compagnie Geo-Logik, sous-contrat avec le consortium TIMBRE. Une vue d'ensemble du site et de la zone test est présentée sur la Figure 32.

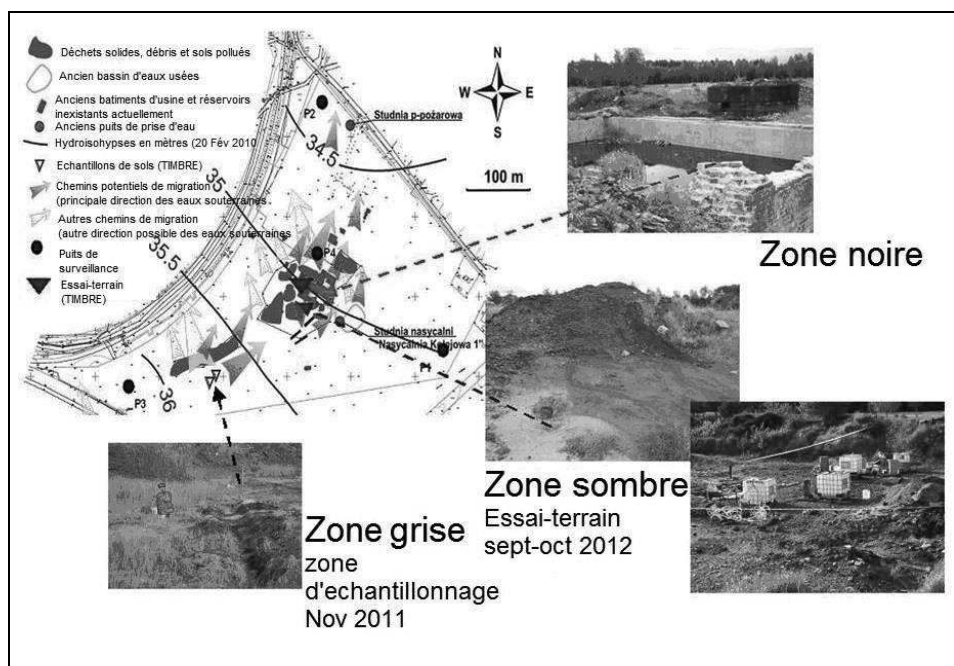


Figure 32 : Vue d'ensemble du site de Solec Kujawski et de la zone test.

Une cellule de 12 m^3 ($l \times L \times h : 2 \times 2 \times 3 \text{ m}$) a été construite par les soins de l'entreprise Geo-Logik dans la zone dite 'sombre' sélectionnée car plus accessible. Initialement, le sol pollué a été excavé à l'aide d'une pelle mécanique. Ensuite, une toile épaisse de 1,5 mm (en polypropylène) imperméable a été disposée à la base de la fosse et remontée de chaque côté sur 1 m de hauteur. Un puit central en PVC ($h : 3,5 \text{ m}$, $\varnothing : 32 \text{ cm}$), filtrant à la base, a été placé au centre de la cellule pour collecter les lixiviats du sol. Le sol excavé a ensuite été remis dans la cellule. Une seconde toile imperméable a été placée pour couvrir la surface du pilote ($l \times L \times h : 2 \times 2 \times 0,5 \text{ m}$). La cellule n'a donc pas été complètement rendue étanche, contrairement à notre demande. Cette toile a été enlevée après arrêt du lavage avec les mousses pour pouvoir augmenter le débit d'injection des solutions en utilisant aussi l'arrosage depuis la surface. 12 puits en zinc ($h : 3 \text{ m}$, $\varnothing : 40 \text{ mm}$), poreux sur 1 m à partir de la pointe, ont été disposés, dont 8 d'injection et 4 d'extraction. Quatre puits courts d'extraction supplémentaires en PVC ($h : 0,6 \text{ m}$, $\varnothing : 40 \text{ mm}$) ont été rajoutés. La périphérie des puits a été comblée avec des granulés de bentonite. Le PV a été estimé à $2,4 \text{ m}^3$ à partir des dimensions de la cellule et de la porosité du sol ($\sim 20 \%$). Les étapes de préparation du pilote et le traitement réalisé sont décrites en images sur la Figure 33.

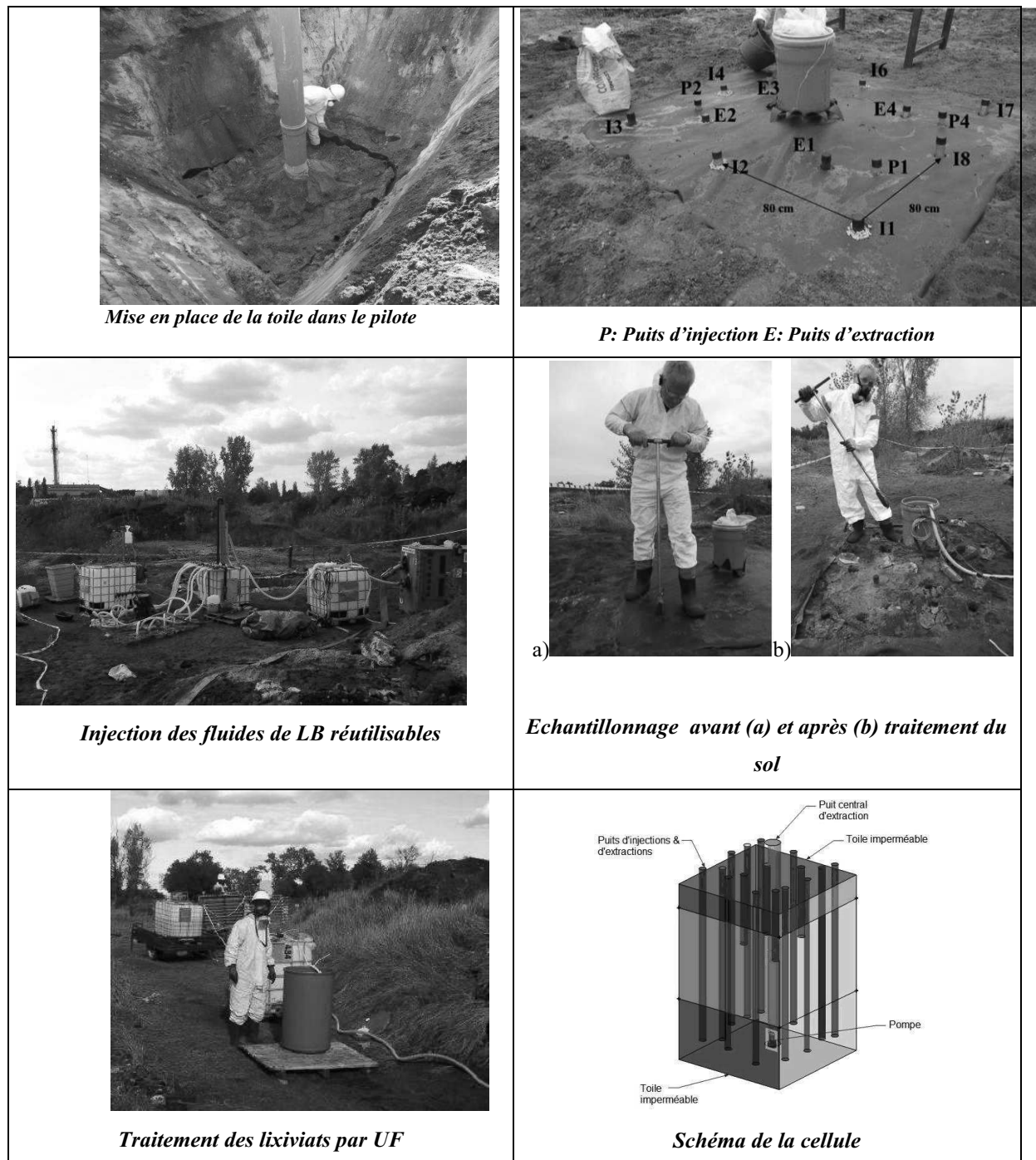


Figure 33 : Préparation du pilote et lavage in situ réalisé sur le site de Solec Kujawski.

Deux phases d'échantillonnage du sol par forage vertical ont été réalisées avec une tarière avant et après le traitement. Pour une meilleure évaluation du traitement, dix échantillons de sol ont à chaque fois été prélevés à l'intérieur de la cellule. Des flacons en verre ambré ont été utilisés afin d'éviter la photodégradation des HAP. Les flacons ont été

remplis jusqu'à ras bord, fermés hermétiquement à l'aide de bouchons équipés de joints en téflon et retournés pour éviter le départ éventuel de polluants volatils.

Tout au long du traitement, deux échantillons liquides ont été prélevés journalièrement au niveau des lixiviats de sol, concentrats et perméats d'UF. L'injection des mousses a été réalisée à partir de la solution de LB à 2 % émulsionnée à 95 % d'air à l'aide d'un générateur de mousse GS-30 (Netzone Consult. Srl Roumanie, cf. annexe 15). Le facteur de qualité F_q de la mousse a été mesuré avant et pendant l'injection selon le protocole de mesure décrit en § 6.1.1.

Le traitement a été réalisé comme suit:

Phase 1(P1) : Aspiration de l'air interstitiel avec une pompe à vide (capacité théorique : $1000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ à 0,5 bar) pendant trois jours (j) pour assécher le milieu et extraire les hydrocarbures les plus volatils. La phase gazeuse extraite du sol a été traitée sur filtres de charbon actif granulaire. Cette phase a été menée car nous avons dû attendre une pièce de connection pour démarrer la phase 2.

Phase 2(P2) : Elle concerne la faisabilité et l'évaluation d'un lavage du sol in-situ par les mousses. Injection en 7 j de 0,47 PV ($1,13 \text{ m}^3$) de solution de LB à 2 % sous forme de mousse. Jusqu'à ce stade, la phase gazeuse extraite du sol a été traitée sur filtres de charbon actif granulaire. Ce traitement a dû être arrêté, faute de temps : dix jours ont été perdus à attendre l'usinage d'une pièce de connexion sur la pompe à vide fournie. Cette décision a été prise afin d'évaluer l'approche RFRS et notamment les performances de l'UF. A ce stade, nous n'avons pas pu échantillonner le sol faute de matériel de prélèvement adéquat.

Phase 3(P3): Elle concerne l'évaluation du traitement des effluents liquides pour leur réutilisation en lavage de sols. Au démarrage de la phase 3, la toile imperméable qui recouvrait le pilote a été découpée pour permettre l'arrosage. Le lavage a été poursuivi avec des solutions de LB à 2 % pendant 6 j, et 1,6 PV ($3,84 \text{ m}^3$) ont été injectés. L'injection de solutions de surfactant plutôt que de mousses a permis d'accélérer l'injection par un facteur trois, dû à la conversion de l'ensemble des puits en injection et en réalisant un arrosage depuis la surface. Toutefois, la vitesse d'injection a finalement été limitée par la constante hydraulique du sol qui s'est peu à légèrement dégradée à environ $2,5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

Phase 4(P4) : Phase finale de traitement avant de quitter le site pour réduire les risques de dissémination. Le rinçage du sol contenu dans la cellule a été mené pendant 3 j, en injectant 0,83 PV (2 m^3) d'eau pour enlever le surfactant du sol et réduire la mobilisation des polluants.

Les mesures de polluants ont été réalisées au laboratoire Qualio de Besançon, tandis que celles de surfactants ont été mesurées immédiatement sur le terrain.

Au total 104 kg de LB ont été utilisés au cours du traitement. Les concentrations moyennes initiale et finale des polluants sont rassemblées dans le Tableau 8. On observe que seule la contamination en HAP et TPH doit être considérée, celle en BTEX étant mineure.

| Polluants | Concentration \pm dév. std (mg kg^{-1}) | |
|------------------|---|---------------------|
| | Avant traitement | Après traitement |
| BTEX | $0,078 \pm 0,110$ | $0,056 \pm 0,114$ |
| HAP-totaux | $2019,8 \pm 562,2$ | $926,9 \pm 456,3$ |
| TPH | $2947,3 \pm 640,1$ | $1898,0 \pm 1220,4$ |

Tableau 8 : Concentration moyenne des polluants dans le sol mesurée avant et après traitement du sol sur le site.

Malgré la brièveté du traitement (2,07 PV en 13 j) on observe une élimination correcte des polluants : 54,1 % pour les HAP, 35,6 % pour les TPH et 29 % pour les BTEX. Le pourcentage de TPH extrait (35,6 %) est conforme à celui calculé (30,9 %) à partir des profils d'extraction et du bilan de matière réalisés au laboratoire (cf. Figure 17 et Tableau 4). La Figure 34 complète le Tableau 8 en présentant les concentrations locales en HAP et TPH à l'intérieur de la cellule avant et après traitement du sol. On observe une élimination plutôt homogène des polluants, sans zone morte. En considérant, sur la base de mesures, que la masse volumique du sol est égale à 1 kg l^{-1} , on déduit de ces mesures que $13,4 \pm 3 \text{ kg}$ de TPH ont été extraits lors du traitement.

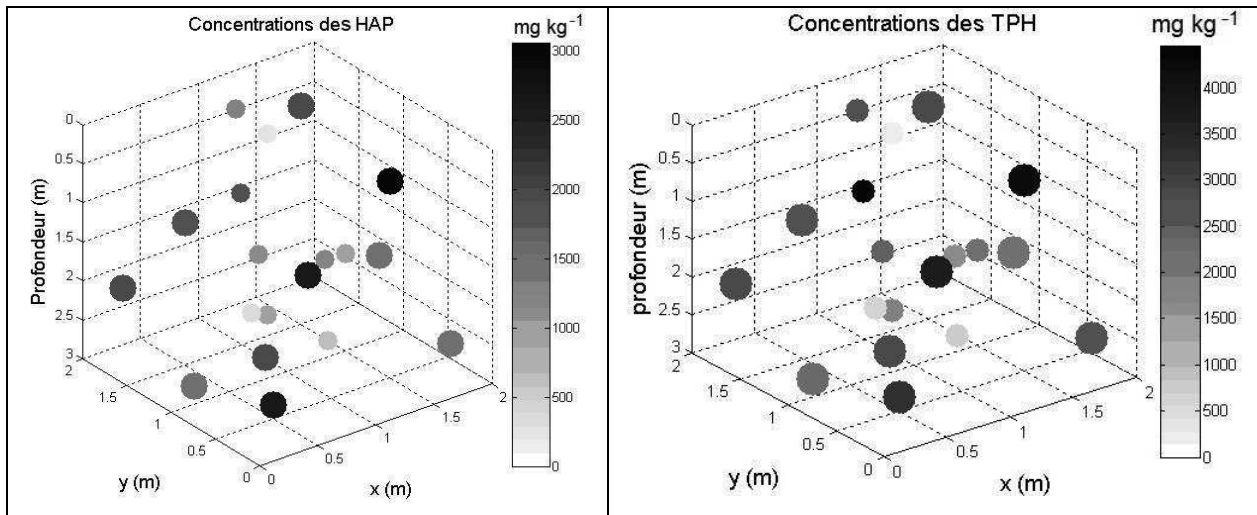


Figure 34 : Concentration des principaux hydrocarbures dans la cellule avant (grands cercles) et après (petits cercles) traitement du sol.

La répartition des HAP dans les échantillons de sol prélevés avant et après le traitement est donnée sur la Figure 35. On remarque que l'essentiel des HAP présents initialement sont des composés à 3-4 cycles. On constate que le naphthalène a été complètement éliminé. Par ailleurs, le phénanthrène, le pyrène, le benzoanthracène ont aussi été éliminés substantiellement (60-70 %) malgré leur faible solubilité et leur température d'ébullition élevée. On a calculé que $13,1 \pm 1$ kg de HAP ont été extraits au cours du traitement. Quant au BTEX, très peu présents initialement dans le sol (0,9 g dans les 12 m^3), ils auraient été relativement peu extraits (0,27 g seulement), mais les erreurs de mesures demeurent importantes.

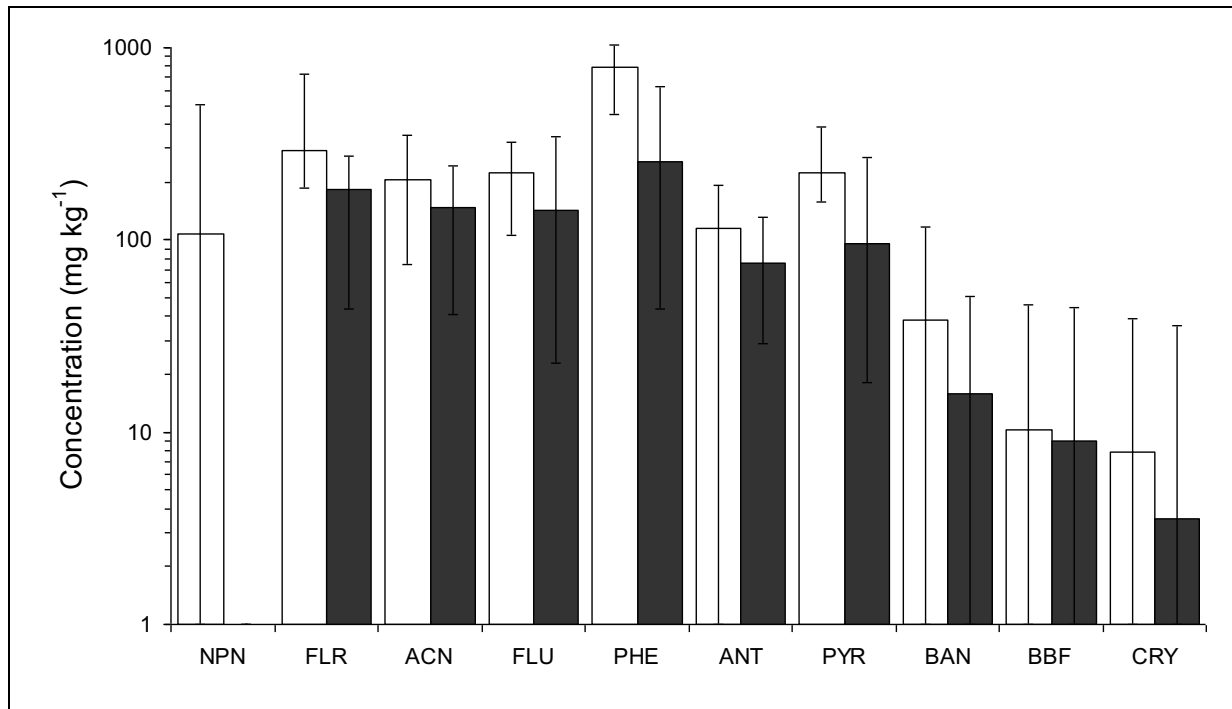


Figure 35 : Concentration des HAP avant (□) et après traitement du sol (■).

La légère diminution de la constante hydraulique du sol observée mais non représentée ici est probablement due à l'adsorption de LB dans les pores du sol les rendant plus hydrophobes (Rodriguez-Cruz et al., 2008; Micheal et al., 2010).

Sur la Figure 36, on présente le nombre de PV de lixiviats récupérés en fonction du nombre de PV de solutions injectées dans la cellule. On observe que jusqu'au remplissage complet du PV du sol ($2,4 \text{ m}^3$), on ne récupère qu'une très faible quantité de solution. Au delà, on obtient une variation linéaire mais avec une pente de 0,85 seulement. On a donc perdu environ 15 % de lixiviat. Cette perte peut être attribuée à la mauvaise isolation latérale de la cellule et à l'évaporation des solutions injectées et récupérées pendant les manipulations journalières. La phase P2 ($< 0,5 \text{ PV}$) de lavage avec des mousses s'est caractérisée par une faible récupération, essentiellement menée au niveau du tube collecteur du lixiviat. En effet, comme nous l'avons remarqué au laboratoire, nous avons observé sur le terrain une forte adsorption initiale d'eau et de surfactant. Ensuite, on a vu apparaître de l'eau dans les puits d'extraction, puis enfin de la mousse à la fin de cette étape.

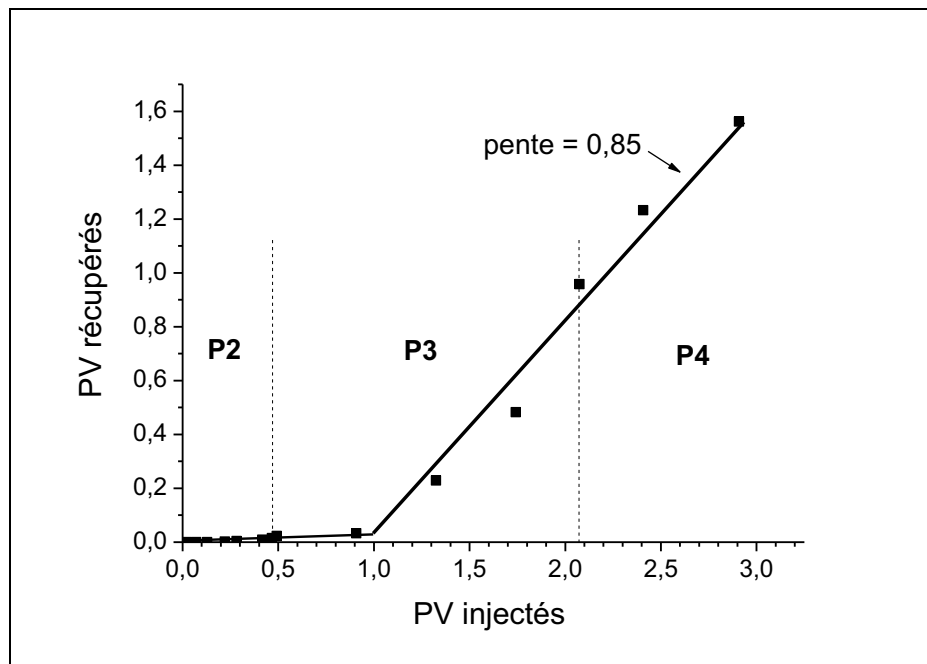


Figure 36 : PV de solutions de LB récupéré en fonction des PV injectés dans le sol. Les différentes phases de traitement (P) sont indiquées.

L'évolution des concentrations de TPH et de LB dans les lixiviats collectés est représentée sur la Figure 37a. On observe que la concentration des TPH dans les lixiviats, constante au cours du lavage avec la LB, avoisine les 800 mg l^{-1} . Ensuite, elle chute rapidement aux environs de 100 mg l^{-1} lors de l'étape de rinçage avec l'eau. La mobilisation des TPH n'est pas complètement arrêtée à la fin du lavage mais a été fortement atténuée. La mobilisation des TPH et la concentration de LB dans les lixiviats sont très corrélées, la solubilisation des TPH étant limitée par la concentration du surfactant. A la fin de l'étape de lavage, on voit qu'il reste encore environ 500 mg l^{-1} , soit $0,05 \%$ de surfactant, ce qui est bien supérieur à sa CMC ($4,8 \times 10^{-4} \%$). La quantité de TPH extraite dans les lixiviats du sol est évaluée à $4,3 \text{ kg}$ à partir du suivi des concentrations de TPH dans les volumes de solutions récupérées. D'après le bilan de matière sur les TPH, il manque $9,1 \text{ kg}$. On a calculé que 2 kg auraient été perdus dans les écoulements latéraux, et donc que $7,1 \text{ kg}$ auraient été extraits dans la phase gazeuse. Cette forte quantité de TPH extraite dans la phase gazeuse a été déjà observée lors de nos essais au laboratoire avec la mousse de LB (cf. Tableau 4).

La fraction de LB récupérée dans les lixiviats est présentée sur la Figure 37b. Elle est assez faible, s'élevant à seulement $26,4 \%$ (soit $27,4 \text{ kg}$ sur les 104 kg engagés). Ce faible pourcentage de récupération est principalement dû aux pertes liées aux écoulements latéraux (15%), à une sorption importante dans le sol (55%) et sans doute à la biodégradation.

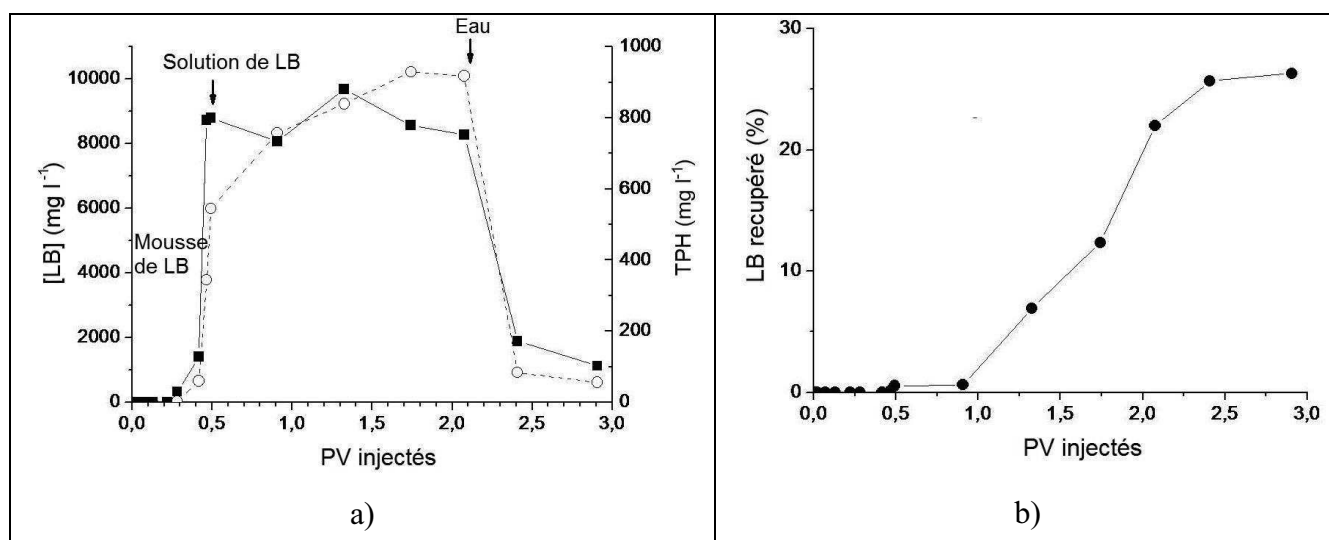


Figure 37 : a) Concentration de LB (○) et des TPH (■) dans les lixiviats extraits du sol, b) Pourcentage de LB récupéré dans les lixiviats du sol en fonction des PV de solutions de LB injectés.

5.2. Traitement des effluents liquides et récupération du surfactant

5.2.1. Protocole du traitement par ultrafiltration

Les effluents liquides pollués issus du lavage du sol avec le surfactant LB (P2 et P3) et du rinçage à l'eau (P4) ont été traités avec 8 membranes en PES tubulaires KOCH (2,54 cm de diamètre, 3 m de longueur) de SC égal à 100 kDa (taille de pores estimée à 7,3 nm d'après des données Orelis fournies en correspondance privée) et montées en série sur un module industriel (Figure 38). Chaque membrane offre une surface filtrante de 0,2 m². Le module industriel utilisé est équipé de cuves de travail et de lavage, de trois pompes (travail, lavage, alimentation), d'un châssis pour supporter les membranes, d'une armoire électrique, d'un jeu de vannes pour régler la PTM, de manomètres, d'un débitmètre sur le rétentat, et d'un thermomètre. Des sondes de niveaux et une sonde thermique sont présentes pour éviter d'endommager les membranes et les pompes en cas d'anomalies de fonctionnement :

- Arrêt de la pompe en cas d'augmentation excessive de la température,
- Arrêt de la pompe en cas de niveau d'effluent trop bas dans la cuve de travail ou de lavage suivant le mode.

Le débit de recirculation est d'environ 10 m³ h⁻¹. La filtration a été menée à une PTM égale à 2,5 bar.

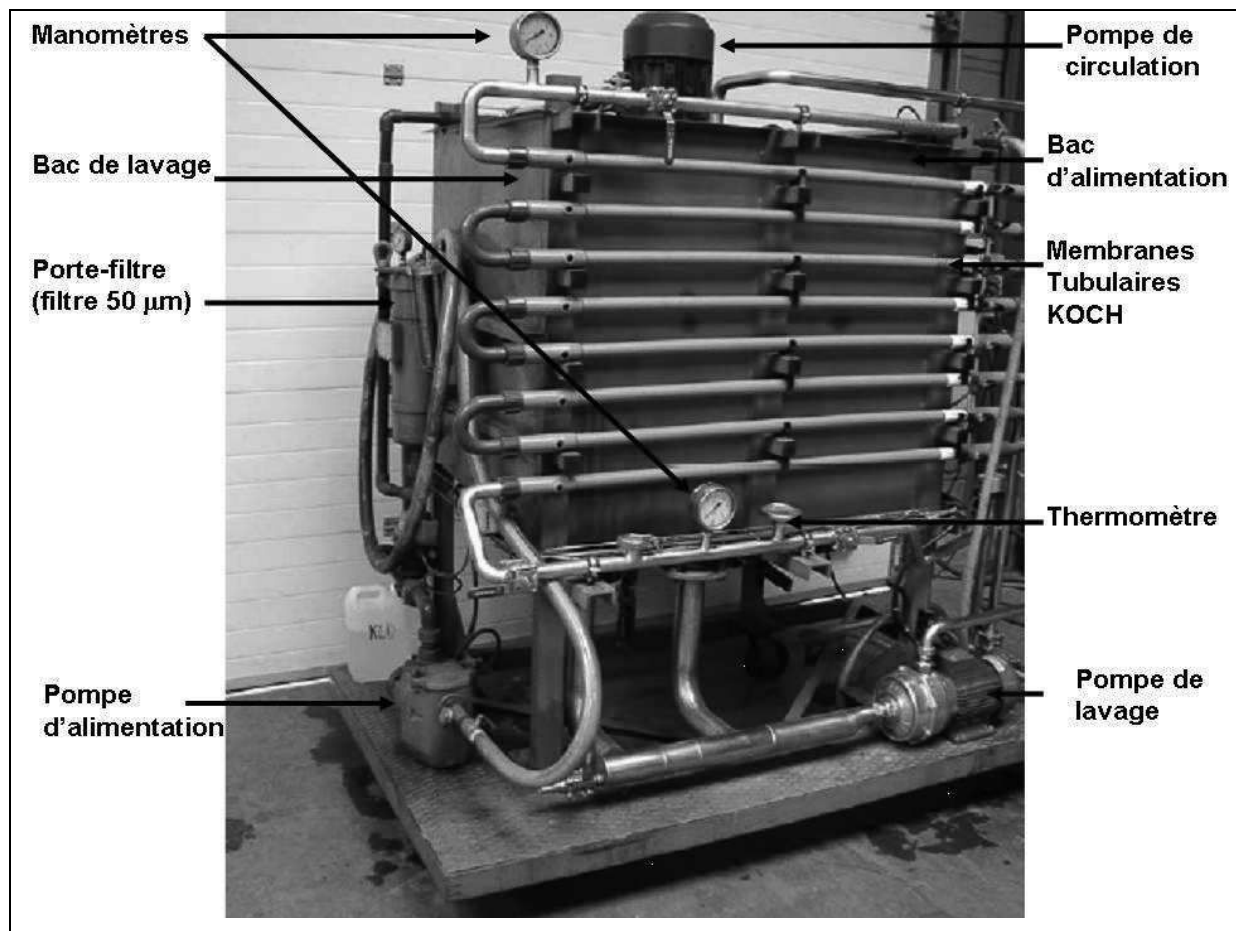


Figure 38 : Module d'ultrafiltration Koch.

Les taux d'abattement des TPH et de récupération de LB dans les filtrats d'UF ont été suivis tout au long du traitement des lixiviats. De plus, un pré-traitement avec 2,6 kg de KMnO_4 a été réalisé sur $1,3 \text{ m}^3$ de concentrat d'UF. Pour effectuer ce pré-traitement, nous avons suivi le même protocole expérimental que celui mis au point au laboratoire (c.f § 6.2.1.1). Le pH du concentrat a été réajusté à environ 2 en utilisant 1,5 l d'acide sulfurique concentré (98 %). Le permanganate a été ajouté dans le concentrat par portions de 20 g toutes les dix minutes et dissout à l'aide d'un mélangeur-malaxeur. Après environ 2 h de mélange, la suspension a été laissée au repos pendant une nuit. Les ions Mn^{2+} formés ont été oxydés en MnO_2 (Mémento technique de l'eau, 2005) par oxydation avec un bullage à l'air comprimé pendant 4 h puis séparés de la solution. Ensuite, le pH de la solution de surnageant a été réajusté à 3,5 (NaOH 10 M) avant d'ajouter du flocculant ADAM (1 l à 1 g l^{-1}) et de laisser sédimenter. Enfin, le surnageant ($1,3 \text{ m}^3$) a été ultrafiltré.

Le pouvoir calorifique interne (PCI exprimé en Thermie/tonne de solution) a été également mesuré dans les concentrats et surconcentrats afin d'évaluer leur capacité calorifique en vue de leur valorisation énergétique (cf. annexe 16).

5.2.2. Résultats et discussion

La Perméabilité (P) de la membrane à 2,5 bar et la rétention des TPH (R_{TPH}) obtenues au cours du traitement des lixiviats par UF sont présentées sur la Figure 39. On observe sur toute la première partie relative au traitement direct des lixiviats (notée LS) une augmentation de la perméabilité (de $1,22$ à $2,3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) qui provient du nettoyage des membranes initialement conditionnées dans un module mal lavé; le surfactant présent dans les lixiviats de sols a permis de dissoudre la graisse fixée sur les membranes. Une perméabilité moyenne d'environ $1,83 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ a été enregistrée sur cette partie. Une fois les membranes nettoyées (i.e. après la première vidange à $0,8 \text{ m}^3$, notée PC), on observe sur cet effluent de faibles chutes de perméabilité et sa stabilisation à environ 80 % de la perméabilité maximale ($2,3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$). L'UF a été utilisée pour concentrer l'ensemble des effluents produits sur le site, et un bio-réacteur avait été évalué lors des essais. Deux pertes sévères de perméabilité ont été observées durant le traitement des effluents liquides. Elles correspondent à la concentration de boues activées dopées avec du fer(III) particulaire (partie notée BS), puis à la sur-concentration des surnageants issus de l'oxydation chimique des concentrats d'UF (partie OC). Une chute rapide de 38 % de la perméabilité a été enregistrée lors de la filtration de $1,2 \text{ m}^3$ de boue activée. Le rinçage des membranes n'a permis qu'une récupération de 20 % de la perméabilité initiale. Une seconde perte de perméabilité considérable (60 %) est observée lors de la concentration (par un facteur 6,2) des $1,3 \text{ m}^3$ de concentrat pré-traités par oxydation; la perméabilité a chuté à $6,97 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Une procédure complète de lavage chimique (100 l à pH 2 ajustés avec HNO_3 70 % suivis de 100 l à pH 10 ajustés avec NaOH 5 M et 100 l de ClO^- à 50 mg l^{-1}) a permis de récupérer intégralement la perméabilité maximale. On a observé qu'une bonne partie du colmatage (~ 58 %) a pu être éliminée par redissolution en milieu acide de constituants tels que Fe(III) et Mn. Le reste a été éliminé lors du lavage en milieu alcalin. Une rétention des TPH très élevée (99-99,9 %) et stable a été enregistrée sur l'ensemble du traitement des effluents liquides, à l'exception du traitement par boue activée où la rétention a chuté à 98,5 % suite à une forte réduction de surfactant. Pour la partie traitement des lixiviats, on observe que cette rétention chute légèrement avec l'augmentation de la concentration; elle passe de 99,8 à 99,4 % lors de la concentration du

lixiviat par un facteur 10. On observe aussi une chute de rétention de 99,9 à 98,9 % lors de la sur-concentration (par un facteur 6,2) des concentrats après OC.

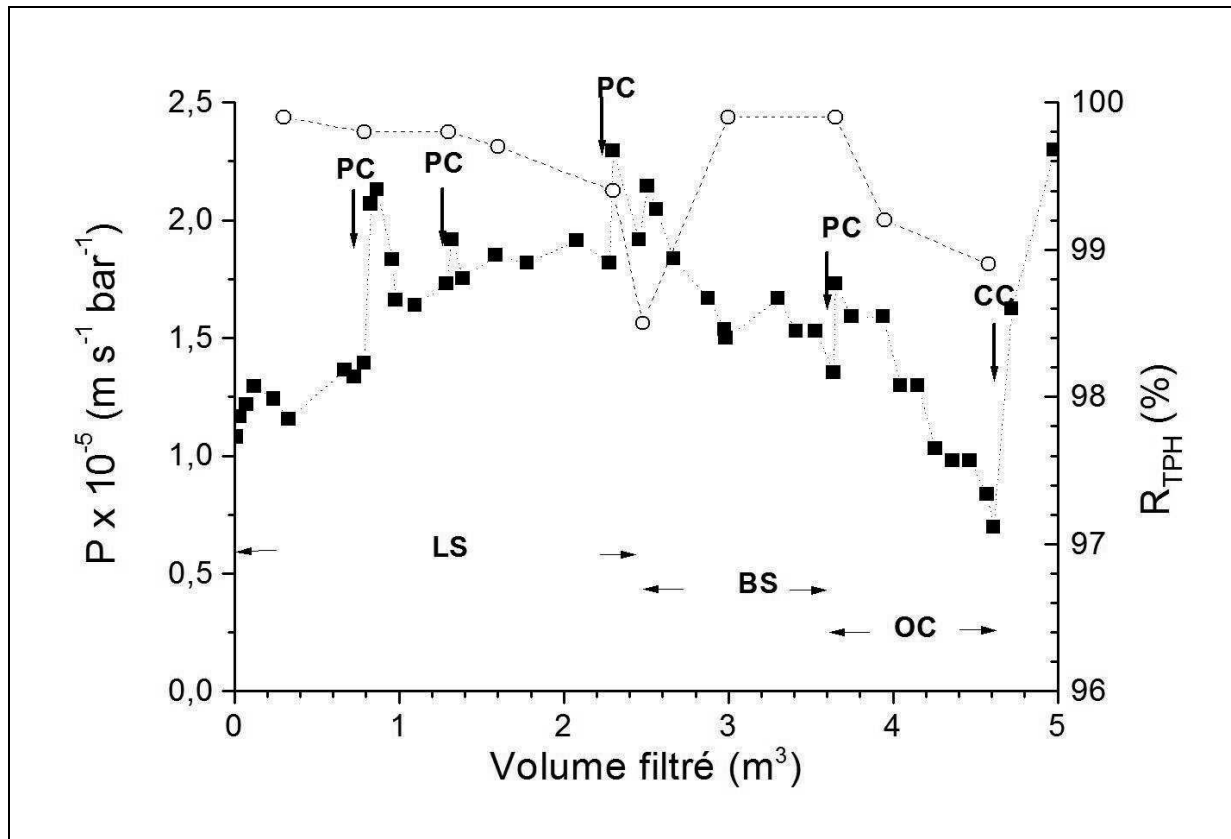


Figure 39 : Variation de la perméabilité (P) (■) et de la rétention des TPH (○) au cours du traitement des effluents. PC : évacuation du concentrat et lavage avec du perméat; LS : lixiviat de sol; BS : boue activée; OC : concentrat pré-oxydé; CC : lavage chimique, $V_{tang} = 7,1 \text{ m s}^{-1}$.

L'abattement des TPH et la récupération de LB lors du traitement des concentrats d'UF (concentrés par un facteur de 6,2) sont présentées dans le Tableau 9. L'abattement global des TPH par cette filière (oxydation/décantation puis UF) est de 99,3 %. Toutefois, la concentration des TPH dans les eaux traitées reste élevée (15 mg l^{-1}). Elle est environ 17 fois supérieure à celle dans les lixiviats ultrafiltrés. On observe que l'abattement des TPH par oxydation/décantation + UF est significativement plus faible que celui obtenu par un traitement direct d'UF (99,8 %). Ceci provient de la réduction importante de la taille des édifices en solution après oxydation, la solution devenant alors translucide. Par ailleurs, la récupération globale de surfactant a fortement augmenté en atteignant 26,7 %, soit trois fois plus que pour le traitement direct (8,9 %).

| | Concentrats d'UF | Après oxydation et décantation | Après UF seule | Après Oxydation/décantation + UF |
|-----------------------------|-----------------------------|---|---------------------------|---|
| TPH (mg l ⁻¹) | 2186 | 192 | 0,9 | 15 |
| Taux d'Abattement (%) | - | 91,2 | 99,9 | 99,3 |
| [LB] (mg l ⁻¹) | 34615 | 10707 | 3081 | 9243 |
| Taux de Récupération (%) | - | 30,9 | 8,9 | 26,7 |

Tableau 9 : Taux d'abattement des TPH et taux de récupération de LB lors du traitement des concentrats d'UF par oxydation/décantation, UF seule et oxydation/décantation + UF.

Au total, 3,75 m³ de lixiviats ont été traités par UF. En considérant l'ensemble des effluents produits (lixiviats, concentrats après oxydation, effluents sortant du bassin biologique, lavages), 5,32 m³ ont été traités par UF. Le volume final d'effluent obtenu a été de 330 l, soit une réduction de volume par un facteur 16. Les facteurs de concentration maximums ont été de 10 sur les lixiviats et de 6,2 sur les concentrats. On note cependant que pour le traitement direct des lixiviats, on n'a jamais observé de fortes chutes de perméabilité. On pourrait donc atteindre des facteurs de concentration de 62 avec ce seul outil. L'effluent le plus difficile à traiter est celui obtenu après oxydation par le permanganate, lequel nécessite une bonne élimination du manganèse.

Le PCI a été mesuré pour les concentrats et sur-concentrats d'UF afin d'évaluer leur intérêt en récupération énergétique par incinération en cimenterie. En effet, de plus en plus de cimenteries sont agréées pour l'incinération des effluents industriels et sont assignées à cette tâche pour réduire les quantités stockées en décharge. La conversion énergétique d'effluents industriels peut, dans le contexte actuel, constituer un véritable gain économique avec un coût estimé à 15 € tonne⁻¹ contre 400 pour du fioul. En amont des cimenteries, on trouve des plateformes qui préparent les combustibles liquides par formulation des effluents industriels pour atteindre les bons paramètres permettant l'incinération. C'est dans ce contexte que nous avons mesuré les valeurs de PCI pour l'effluent mélangé avec 50 % d'éthanol. Ces valeurs sont de 28, 33,7, 28,5 et 29,7 MJ kg⁻¹ pour l'éthanol à 95 %, et les mélanges volumique 50/50 (v/v) concentrat-éthanol, concentrat pré-oxydé-éthanol et sur-concentrat d'UF-éthanol,

respectivement. On constate que ces concentrats sont donc intéressants pour une conversion énergétique.

5.3 Bilan global des évaluations

Afin de réaliser une évaluation globale des travaux réalisés sur le site de Solec Kujawski, nous dressons maintenant un bilan de matière, lequel est présenté sur la Figure 40. On peut faire les constats suivants :

- 1) Le lavage du sol par des solutions de surfactant a une efficacité modeste sur la mobilisation des TPH; 24 kg de surfactants sont nécessaires pour solubiliser 1 kg de TPH. L'utilisation de mousses améliore significativement le processus par un facteur 3-4, comme il a été vu dans la partie 3.
- 2) Une récupération significative de surfactants a été réalisée malgré des pertes importantes dans le sol et la faible récupération dans les lixiviats de lavage, soit 26,4 %. On récupère 7,3 % du total au sortir des membranes. Cette bonne récupération du surfactant LB s'explique d'une part, par le retraitement des concentrats d'UF par pré-oxydation ($T_{LB} = 26,7 \%$) et d'autre part, à cause de l'augmentation importante de la transmission du surfactant dans les lixiviats de rinçage. La réutilisation des solutions de surfactant est importante à la fin des travaux pour nettoyer les matériels avant de quitter le chantier.
- 3) Les coûts de fonctionnement de l'UF sont dérisoires par rapport aux coûts d'investissement. Tirer une ligne électrique sur 300 m jusqu'au point de fonctionnement a coûté environ 2000 €. Les membranes ont coûté 5000 € Hors Taxes (HT). Les coûts d'électricité en revanche n'ont été que de 38 €. L'UF est un excellent outil de traitement de terrain dans ce cas puisque la quantité de TPH ré-injectée dans le sol est inférieure à 0,026 %. L'opération de concentration des effluents n'a pas été optimisée car c'était notre première utilisation de cet outil de filtration. Un facteur de concentration d'environ 16 a été obtenu en prenant en compte l'ensemble des effluents dont les boues activées qui ont apporté des volumes supplémentaires à traiter. Cependant, on a pu estimer qu'on aurait pu atteindre un facteur de concentration de 62 avec ce seul outil.

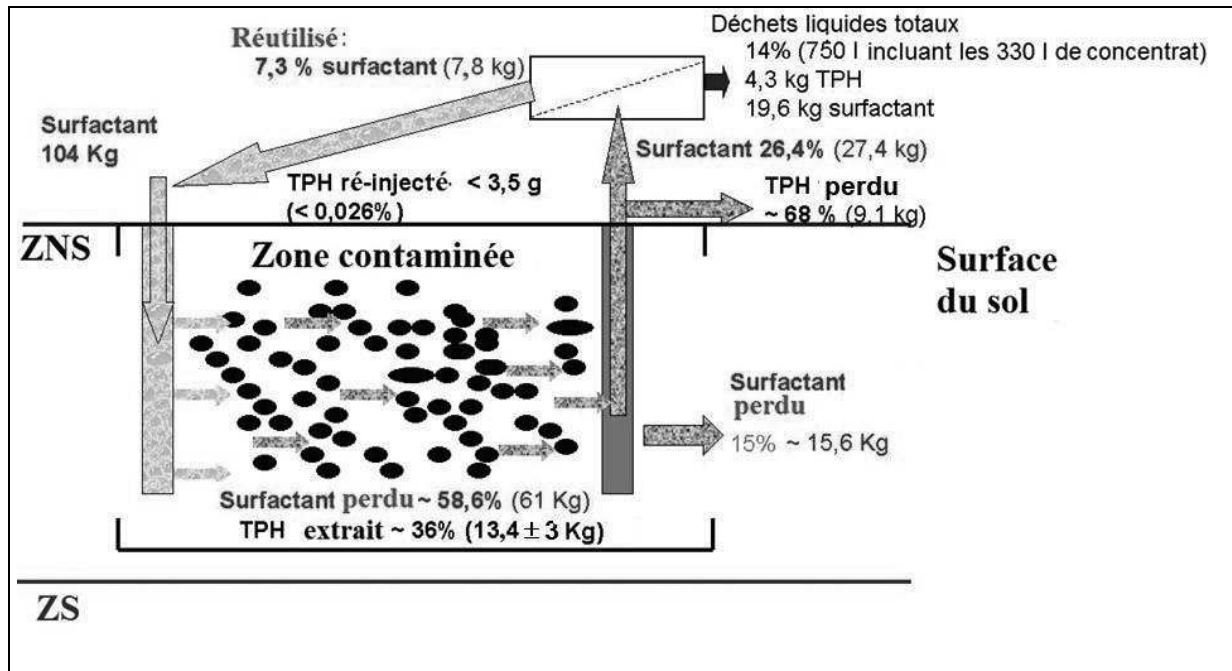


Figure 40 : Bilan de matière sur les traitements du sol et des effluents liquides.

Le coût de cette campagne de traitement est très important. Il a été estimé à 24000 €, en prenant en compte le salaire de deux manutentionnaires. Il est notamment lié au fonctionnement des installations de traitement et à leur surveillance, mais une bonne partie est aussi due à l'éloignement (essence, péages sur autoroute, *etc.*) (14 %). Les coûts opérationnels et les économies sont présentés dans le Tableau 10. La plupart des équipements peuvent être réutilisés, et on voit que les coûts opérationnels ne représentent qu'environ 10 % du budget total. Les économies et les coûts opérationnels de traitement sont à peu près équilibrés.

| Coûts opérationnels | Economies |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Produits chimiques (principalement le surfactant) : 500 € - Energie (électricité) : 320 kWh×0,12 € = 38 €, - Transport et traitement en STEP urbaine des perméats d'UF : 100 €, - Gestions des concentrats d'UF : 0 – 100 €, <ul style="list-style-type: none"> - Excavation, machines : 450 €, - Locations (cabine, toilettes) : 715 €, - Petits matériels : 600 €. | <ul style="list-style-type: none"> - 7,3 % d'économie de surfactant : 35 €, - 46 % d'économie d'eau: 38 €, - Facteur de concentration élevé (16) pour le traitement avec un seul outil (UF) de l'ensemble des effluents liquides. Cela permet une forte réduction des coûts de gestion (1000-2500 €). |

Tableau 10 : Résumé des coûts (HT) opérationnels et des économies correspondant aux travaux sur le site-test de Solec Kujawski. Les coûts d'investissement, de manutention, de gardiennage, d'hébergement et de transport ne sont pas pris en compte.

5.4 Conclusion

Les objectifs du lavage de sol in-situ réalisé sur le site de Solec Kujawski furent d'évaluer (i) la réutilisation des fluides d'extraction, (ii) la technologie de lavage avec les mousses de surfactant LB à 2 % à pH neutre et (iii) les coûts globaux du traitement.

104 kg de LB ont été utilisés pour traiter 12 m³ de sol. Le traitement a duré 13 jours. Les taux d'élimination obtenus sont relativement satisfaisants : 54,1 % pour les HAP, 29 % pour les BTEX et 35,6 % pour les TPH. Le pourcentage de TPH extraits est en accord avec celui obtenu au laboratoire. Par ailleurs, la concentration des TPH dans les lixiviats du sol est restée stable, autour de 800 mg l⁻¹, traduisant la faible capacité de solubilisation de la LB. 4,3 kg de TPH ont été extraits dans cette phase liquide (lixiviats du sol) pour un total de 13,4 ± 3 kg de TPH extraits. Les 9,1 kg manquant auraient été éliminés comme suit :

(i) 2 kg auraient été perdus latéralement dans la cellule, laquelle n'a pas été totalement étanchéifiée et (ii) 7,1 kg auraient été extraits dans la phase gazeuse.

Concernant le traitement des lixiviats du sol pour leur réutilisation (comme solution de lavage du sol), l'UF s'est avéré être un excellent outil. Elle a permis d'atteindre des rétentions de TPH très élevées (99-99,9 %) malgré une faible récupération de LB (~5 %). Cette récupération modeste peut être améliorée par un facteur 5 en réalisant une étape de préoxydation des concentrats d'UF avec du KMnO_4 . En outre, l'UF permet d'atteindre des facteurs de concentration élevés pouvant aller de 16 à 62. Par ailleurs, les valeurs de PCI des différents concentrats et surconcentrats d'UF mélangés à 50 % en volume avec de l'éthanol sont de l'ordre de 30 MJ/kg, ce qui est intéressant pour une conversion énergétique en cimenteries.

Enfin, le coût global de la campagne s'est avéré être très important. Les coûts de fonctionnement de l'UF sont dérisoires par rapport aux coûts d'investissement. Toutefois, les économies réalisées par réduction des volumes de déchets ont pu équilibrer et compenser le coût des opérations de traitement.

Conclusion

Ce premier chapitre a concerné la mobilisation de contaminants créosotes présents dans un sol sableux et le traitement des lixiviats en vue de réutiliser les fluides traités. L'analyse des contaminants dans les échantillons de sols a montré que la plupart des hydrocarbures pétroliers (C10-40) sont majoritairement constitués par des HAP. Différentes mousses de surfactants ont été évaluées pour mobiliser les contaminants. L'utilisation de mousses permet de dynamiser leur extraction par rapport à l'injection de solutions. Les mousses de SDS (chargé négativement), ont montré une sorption beaucoup plus forte et une propagation nettement plus difficile dans le milieu poreux que les mousses obtenues avec les surfactants zwitterioniques. Les dérivés bétaines, réputés pour leur biodégradabilité et leur innocuité, ont montré une propagation plus aisée, avec de plus faibles gradients de pression, en rapport avec la stabilité des mousses. De plus, les mousses préparées avec ces surfactants conduisent à une décontamination plus homogène. La solubilité des TPH dans la phase aqueuse est limitée par la concentration micellaire critique. L'utilisation des mousses pour l'extraction des contaminants s'est caractérisée par une mobilisation plus importante dans la phase gazeuse que dans la phase aqueuse (3 à 4 fois dans les résultats du labo et 2 à 3 fois dans les résultats obtenus du terrain). Ceci a aussi été observé spécifiquement pour les HAP dont la répartition entre les deux phases dépend de leur structure et de leur volatilité. Une mobilisation bi-exponentielle des polluants a été observée, conséquence d'un environnement des polluants plus ou moins confiné. Des taux de mobilisation atteignant jusqu'à 99,7 % ont été observés après passage de 50 PV de solution. En revanche, le potentiel de mobilisation des TPH reste malgré tout cent fois plus élevé après traitement, ce qui impose un rinçage et/ou une dégradation du surfactant encore présent. A l'issue de ces tests, la LB a été sélectionnée pour passer à l'échelle supérieure.

Les tests de traitement sur le terrain ont été réalisés sur un volume de 12 m³, mais avec un nombre de PV injectés égal à seulement 2,07. Si l'injection de mousse s'est bien passée, en revanche leur extraction a été beaucoup plus difficile qu'au laboratoire. Elle apparaît difficile à mettre en œuvre et coûteuse en zone non saturée. Une extraction des HAP d'environ 50 % a néanmoins été obtenue, ce qui est bien en accord avec les résultats obtenus au laboratoire. Après déstabilisation des mousses, les phases gazeuse et liquide ont été traitées séparément. La phase liquide en particulier a été traitée pour être réutilisée. Différents traitements ont été évalués au laboratoire. La neutralisation de charge n'a pas fonctionné sur les dérivés bétaines

à cause de la proximité des charges opposées. L'extraction par des solvants organiques s'est révélée trop dangereuse à mettre en œuvre sur le terrain et a fortement affecté la stabilité des mousses. En revanche, l'ultrafiltration s'est révélé être un outil simple pour un fonctionnement stable, laissant passer seulement un contaminant sur mille. Malgré une récupération de surfactant de seulement 5 % à partir de solutions à 20000 mg l^{-1} , 25 % peuvent être obtenus en diminuant raisonnablement la concentration à 5000 mg l^{-1} ou en oxydant préalablement les concentrats. Des facteurs de concentration de 16 à 62 peuvent être obtenus avec ce seul outil compact. Le PCI élevé des solutions de concentrat permet d'envisager leur recyclage en valorisation énergétique dans des cimenteries.

Chapitre 2

Traitement d'un résiduel de phase liquide non aqueuse par oxydation et lavage

Introduction

Les sols d'anciens sites sidérurgiques constituent une part importante des sols pollués et, pour répondre à l'urbanisation croissante aux abords des agglomérations, leur réhabilitation s'impose comme une nécessité. L'une des idées fondamentales du projet TIMBRE est de privilégier la réutilisation des friches industrielles dotées d'infrastructures déjà existantes, plutôt que de prendre sur des zones vertes avec tous les impacts environnementaux et économiques qui en découlent. En Europe, il existe plus de 20 000 méga-sites pollués par de nombreux composés dangereux. La remédiation durable et effective de ces méga-sites nécessite la mise en place d'approches et de technologies innovantes afin d'optimiser le choix des options de réhabilitation.

Parmi les nombreux méga-sites répandus en Europe, on trouve l'ancien site industriel d'Hunedoara en Roumanie. Ce site qui a 150 ans d'existence produisait en 1989 environ 3 millions de tonnes d'aciers et 2 millions de tonnes de coke métallurgique par an. L'arrêt des activités sidérurgiques en 1999 et la démolition des infrastructures a laissé en place de vastes étendues polluées. On y trouve beaucoup d'hydrocarbures et de goudrons de houille, sous-produits de production du coke qui est la base de la fabrication des aciers et fontes. Ces sous-produits contiennent de très nombreuses substances chimiques, dont la nature dépend de leur mode de production mais aussi de transformation car bien souvent on en extrait les produits les plus volatils pour servir de carburant. Ces produits, contiennent toutefois de nombreux contaminants classés prioritaires, car toxiques, récalcitrants, bio-accumulables et donnant lieu à l'amplification biologique dans les chaînes trophiques. Ce sont d'une part, les furanes, et les BTEX, produits volatils provoquant des maladies du sang, et d'autre part des hydrocarbures faiblement volatils comme les HAP, dont les plus lourds sont identifiés comme cancérigènes. De plus, une contamination métallique très importante résulte des minerais de fer et de la lixiviation qui libère de nombreux autres métaux (Al, As, Ba, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn), ainsi que des rejets issus des opérations de transformation. Ces métaux polluants se sont aussi retrouvés très présents dans les boues de station d'épuration à effluents mélangés. Ces goudrons sont composés d'une faible fraction d'hydrocarbures légers. Cependant, la plupart de ces composés, très hydrophobes, ont une densité supérieure à 1, lesquels sont très fortement retenus dans les sols, les rendant imperméables. Quoiqu'ayant été largement utilisés en revêtement routier, ces goudrons en sont aujourd'hui bannis à cause de leur dangerosité. Majoritairement « plongeants », ces goudrons représentent donc une menace importante à très

long terme pour la qualité des eaux souterraines parce qu'ils s'étalent jusqu'au stratum et peuvent donc être très difficiles à atteindre (Soga et al., 2004; Birak et Miller, 2009).

En remédiation de sols contaminés, différentes approches sont utilisables suivant les caractéristiques du site et les objectifs de réutilisation : l'excavation avec une mise en décharge pour les déchets dangereux ou une incinération, l'immobilisation, l'extraction et la dégradation. Ces différentes approches ont été mises en œuvre sur des sols contaminés avec les mêmes produits que ceux cités précédemment (Hu et al., 2013).

Le stockage des déchets polluants hors-site est très réglementé et les sols pollués envoyés en centre de stockage sont soumis à des seuils d'acceptation définissant les teneurs maximales en polluants des sols acceptés (ADEME, 2009). La stabilisation physico-chimique a pour but de piéger les polluants afin de réduire leur mobilité. La désorption thermique in-situ permet d'extraire les composés volatils (Anthony et Wang, 2006), mais elle est coûteuse et inefficace sur les HAP et les sols de faible porosité. Le landfarming (épandage) permet de traiter à bas coût grâce à la volatilisation de certains hydrocarbures, mais il représente une menace pour le sous-sol et l'atmosphère (Martin et Sims, 1986). L'extraction par voie liquide (Paterson et al., 1999) est coûteuse et dangereuse parce qu'elle mobilise des hydrocarbures, mais elle permet la réutilisation de ces hydrocarbures comme combustibles sous certaines conditions. La dégradation est essentiellement une oxydation chimique. Celle-ci, coûteuse, ne permet pas la réutilisation des hydrocarbures, lesquels sont plus ou moins minéralisés et qu'il faut bien souvent éliminer dans les eaux de nappe.

Dans ce contexte d'élimination des COSV et des CONV dans des sols fortement pollués, impose l'utilisation d'agents actifs inoffensifs capables de dégrader et/ou de mobiliser ces polluants. Ainsi, pour réduire les coûts de traitement souvent très élevés, notre approche s'est principalement axée sur la réutilisation des fluides issus du traitement, comme mentionné dans le chapitre 1. Dans ce cas, nous avons évalué l'oxydation chimique in-situ (ISCO) combinée avec le lavage sur site du sol avec des surfactants.

Par ailleurs, nous avons choisi l'extraction plutôt que l'immobilisation car à long terme, les effets de cette dernière sont méconnus. Dans ce travail, nous avons essentiellement considéré la gestion des contaminants organiques. En effet, si les teneurs métalliques des couches superficielles du sol (20 cm) sont extrêmement élevées, en revanche, aucune menace de la nappe n'a été constatée. La plupart des métaux sont présents sous des formes peu mobiles et relativement stables (oxydes ou sulfures métalliques). Si de fortes concentrations en sulfate ont été observées dans la nappe, en revanche les concentrations métalliques y sont très faibles ($\text{pH (eau de nappe)} = 7,4 \pm 0,5$). La structure lithologique argileuse et une forte

teneur en oxydes métalliques (Fe, Mn) de surface spécifique élevée est à la base d'une sorption importante des cations métalliques, tandis que les anions métalliques sont précipités par les teneurs élevées en fer et aluminium (Berthelin et al., 2005).

Le traitement par ISCO consiste à introduire un oxydant dans la zone à traiter afin de minéraliser les polluants ou de les rendre plus biodégradables (ITRC, 2nd Edition; Touzé et al., 2005; Yen et al., 2011; Lemaire et al., 2013). Selon le conseil de réglementation technologique (ITRC), les principaux oxydants couramment utilisés pour traiter les sols et les eaux contaminées sont le permanganate, le persulfate, l'eau oxygénée et l'ozone (ITRC, 2005).

Ce chapitre est divisé en cinq parties : une première donnant lieu à une synthèse bibliographique décrivant le traitement par oxydation chimique; une seconde présentant le site-test et les caractéristiques du sol contaminé, une troisième portant sur le matériel et les méthodes utilisés, une quatrième présentant l'étude effectuée au laboratoire et une dernière discutant de l'évaluation du traitement à l'échelle du terrain réalisée sur le site d'Hunedoara en Roumanie. La conclusion de ce chapitre donne une synthèse des résultats obtenus lors de ce travail.

1. Oxydation chimique in-situ

1.1. Généralités

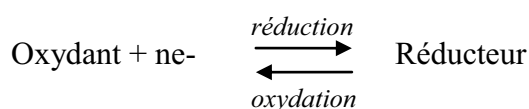
L'oxydation chimique in-situ (ISCO) est une technique relativement récente de dépollution des sols et des eaux souterraines contaminés par des composés organiques. Il s'agit en général de composés tels que les BTEX, les pesticides, les HAP ou les explosifs (ITRC, 2005; Huling et Pivetz, 2006; Simonnot et Croze, 2008). L'ISCO consiste à mettre en contact des oxydants solides, liquides, ou gazeux avec les polluants à dégrader dans le sol ou la nappe. Ces derniers peuvent se présenter dans une phase aqueuse ou non-aqueuse (NAPL) plus ou moins dense. Les contaminants sont alors dégradés en substances de plus grande biodégradabilité, voire en dioxyde de carbone et en eau si l'oxydation est complète.

Les oxydants usuels sont le permanganate, le peroxyde d'hydrogène avec un catalyseur de Fenton et l'ozone (ESCTP, 1999; Brown, 2003; Osgerby, 2006). De nouveaux oxydants comme le persulfate et le peroxyde de calcium sont apparus ces dernières années. Ils ont pour avantage de réagir de manière contrôlée (ITRC, 2005).

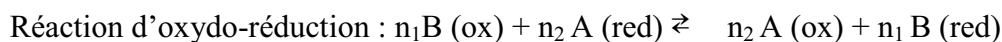
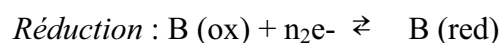
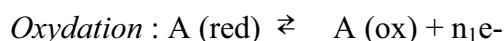
L'ISCO intervient sur une contamination moyenne à faible (résiduel de NAPL, panache). Elle peut être intégrée à un train de technologies en traitement de NAPL (pompage, lavage de sol, bioremédiation *etc.*). Dans le plan de traitement d'un site, l'ISCO peut alors jouer différents rôles : traiter des sources résiduelles, favoriser la biodégradation et traiter la phase dissoute (panache).

1.2. Oxydation chimique

L'oxydation est une réaction correspondant à une perte d'électrons et la réduction à un gain d'électrons.



Une réaction d'oxydo-réduction correspond à un échange d'électrons entre 2 couples redox A (ox)/A (red) et B (ox)/B (red) :



Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce est caractérisé par le potentiel standard d'oxydoréduction du couple auquel il appartient. Le Tableau 11 présente les potentiels standards des couples redox possédant les oxydants les plus courants.

| Couple oxydant/réducteur | Potentiel Standard E° (V/ESH) | Demi-équation électronique | Nom courant De l'oxydant |
|--|--------------------------------------|--|--------------------------|
| $\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$ | 2,86 | $2 \text{HO}^\bullet + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ | Radical hydroxyl |
| $\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}$ | 2,6 | $\text{SO}_4^{\bullet-} + e^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}$ | Radical sulfate |
| O_3/O_2 | 2,07 | $\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | Ozone |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ | 2,01 | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{SO}_4^{2-}$ | Persulfate |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ | 1,77 | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ | Eau oxygénée |
| $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ | 1,69 | $\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ | Permanganate |
| Cl_2/Cl^- | 1,49 | $\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$ | Dichlore |
| $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ | 1,23 | $\text{O}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ | Dioxygène |
| H^+/H_2 | 0 | $2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ | hydrogène |

Tableau 11 : Potentiels standards de couples redox en solution aqueuse à 25 °C.

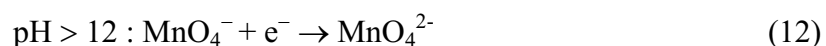
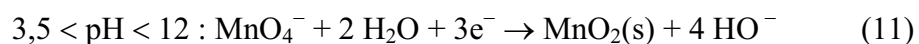
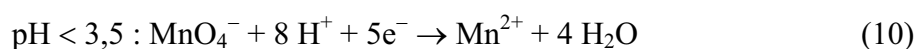
A l'exception de l'hydrogène, les oxydants usuels appartiennent à des couples redox de potentiel élevé garantissant plus ou moins leur capacité à oxyder le polluant. Les réactions mises en jeu ne sont pas uniquement dues aux échanges d'électrons, mais également à la

formation de radicaux libres capables de découper les hydrocarbures à longues chaînes en petites molécules plus solubles.

L'oxydation chimique est de préférence utilisée pour traiter des polluants organiques aliphatiques insaturés ou aromatiques (Huling et Pivetz, 2006). Généralement, les oxydants sont souvent employés pour oxyder et dégrader complètement les composés organiques en CO_2 (g) et H_2O ou en Cl_2 (g) dans le cas des composés chlorés. Cela demande de grandes quantités d'oxydants à injecter dans le sol et donc des coûts de réalisation qui peuvent croître facilement en fonction du volume du sol, de la concentration de la pollution et des eaux à traiter.

1.2.1. Avec le permanganate

En fonction du pH, le permanganate réagit selon différentes demi-équations électroniques (Eqs. 10, 11 et 12). En conditions naturelles ($3,5 < \text{pH} < 12$), c'est celle faisant intervenir 3 électrons et conduisant à la formation de dioxyde de manganèse qui est généralement observée :

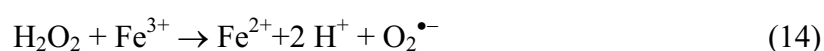


Par ailleurs, étant plus stable que le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, le permanganate est plus facile à manipuler et présente moins de contraintes de sécurité (Jacobs et Testa, 2003 ; ITRC, 2005).

Cependant, pour notre étude, le permanganate a été écarté à cause de l'apport en manganèse déjà très présent dans le sol. De plus, le permanganate est souvent impliqué également dans la réduction de la porosité du sol observée lors de son application (US EPA, 2004) et ne garantit pas une oxydation efficace des hydrocarbures aromatiques (HAP, BTEX) (ITRC, 2005).

1.2.2. Avec le réactif de Fenton

Le réactif de Fenton est constitué de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'un catalyseur métallique tel que le fer (II). Il est essentiellement utilisé dans les étapes de dégradation des composés chlorés comme le trichloréthylène (TCE) (ITRC, 2005). Comparé aux autres oxydants, la cinétique de réaction est très rapide et le traitement dure en général moins d'une semaine. Des solutions d'acides, de stabilisants (phosphates, silicates de sodium, *etc.*) ou bien d'agents chélatants (EDTA, acide citrique, *etc.*) peuvent être co-injectées afin d'améliorer la persistance du catalyseur Fe^{2+} qui a tendance à précipiter à un pH supérieur à 5 (Baldrian et al., 2005; Huling et Pivetz, 2006; Rivas, 2006; Schmidt et al., 2011). C'est l'oxydant le moins cher mais sa manipulation est plus risquée et l'injection optimale des deux solutions (H_2O_2 et catalyseur) est plus difficile. Le réactif de Fenton agit par un mécanisme radicalaire (Chen et al., 2001; Watts et al., 2002; Kang et Hua, 2005; Smith et al., 2006). La réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} produit des radicaux hydroxyles HO^\bullet et des ions Fe^{3+} . Le catalyseur Fe^{2+} peut être régénéré par réaction de Fe^{3+} avec H_2O_2 ou avec des radicaux super-oxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$.



Comparé au permanganate, le réactif de Fenton a une faible persistance dans le sol (plusieurs heures à quelques jours) en raison de la décomposition relativement rapide du peroxyde d'hydrogène et de la précipitation des ions Fe^{2+} sous forme de carbonate ou d'hydroxyde. Par conséquent, les puits doivent être moins espacés et cela implique des contraintes techniques et économiques plus importantes (ITRC, 2005; Huling et Pivetz, 2006).

La réaction d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène est fortement exothermique ($\Delta_r H^\circ = -98,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). L'augmentation de température accroît la solubilisation des NAPL, ce qui peut être aussi bien un avantage (polluant plus accessible) qu'un inconvénient (risque de migration). Si la réaction n'est pas bien contrôlée, elle peut s'emballer et être source

d'accidents (jaillissement de vapeur, projection d'eau brûlante et émanation d'hydrocarbures volatils).

1.2.3. Avec l'ozone

L'ozone O_3 est un oxydant gazeux, peu soluble dans l'eau ayant un pouvoir oxydant élevé. L'ozone est un produit peu stable, fortement corrosif, qui se décompose rapidement en dioxygène (temps de demi-vie de 30 s dans les conditions normales de température et de pression). Il n'est donc pas possible de le stocker et il doit être produit sur le lieu d'utilisation (Touzé et al., 2005). L'oxydation par l'ozone utilise les mêmes techniques que le traitement du sol par « venting » (ITRC, 2005). Les mécanismes d'oxydation radicalaire sont assez complexes. En général, l'oxydation avec l'ozone permet la formation de radicaux hydroxyles HO^\bullet .

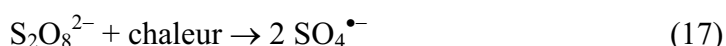


1.2.4. Avec le persulfate

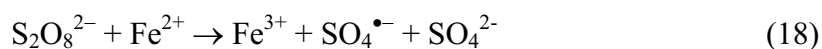
Le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) est utilisé depuis peu dans le traitement des sols et des eaux en raison de sa réactivité contrôlable, de l'absence de sous produits toxiques et de sa facilité de mise en œuvre. Il se présente sous forme de cristaux blancs et possède une forte solubilité dans l'eau ($0,556 \text{ kg l}^{-1}$ à 20°C). L'utilisation de persulfate est de plus en plus répandue ces dernières années. En effet, les ions $S_2O_8^{2-}$ présentent une grande stabilité dans le sol et les eaux. Le persulfate peut réagir par oxydoréduction ou par voie radicalaire. L'oxydation par le persulfate ne produit pas de chaleur et ne s'accompagne donc pas d'un dégagement de gaz toxiques. Son transport et sa manipulation sont beaucoup moins dangereux qu'avec H_2O_2 . C'est un oxydant lent et sa réaction peut donc être contrôlée. C'est pourquoi nous l'avons sélectionné pour nos essais.

Les ions $S_2O_8^{2-}$ peuvent être activés par la chaleur (Eq. 17) (House, 1962) ou par un cation métallique tel que Fe^{2+} (Eq. 18) (Travina et al., 1999) pour générer des radicaux sulfates (Huie et al., 1991), très réactifs et capables de dégrader une très large gamme de contaminants organiques.

La génération des radicaux libres se fait selon les équations suivantes:

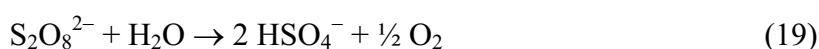


avec une constante de vitesse de l'ordre de 10^{-5} s^{-1} à 70°C (Liang et al., 2012)

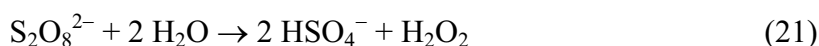


avec une constante de vitesse de l'ordre $20 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ (Liang et al., 2012)

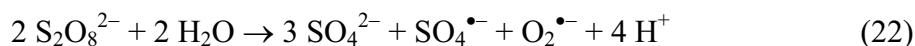
L'hydrolyse de l'ion persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (House, 1962; Kolthoff et Miller, 1951) se traduit par une diminution du pH (Van Eldik et Harris, 1980), et est décrite par les équations (19) et (20):



Dans des conditions faiblement acides (pH 3-7), il se forme le peroxyde d'hydrogène selon l'équation suivante (Liang et al., 2012) :



En conditions alcalines (pH > 11), les radicaux sulfates ($E^\circ = 2,6 \text{ V}$), super-oxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ ($E^\circ = 0,33 \text{ V}$) (Liang et al., 2012) et hydroxyles ($E^\circ = 2,86 \text{ V}$) sont formés suivant les Eqs. 22 et 23 (Bennedsen et al., 2012, Liang et al., 2012).

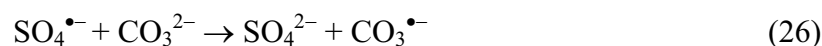
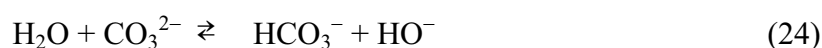


avec une constante de vitesse de l'ordre de $6,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ (Liang et al., 2012)

Pour rendre le milieu alcalin, la soude NaOH, la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Liang et al., 2012) ou encore le carbonate de sodium Na_2CO_3 (Bennedsen et al., 2012) sont généralement utilisés. Dans le cadre de notre étude, nous avons sélectionné Na_2CO_3 . En effet, dans le sol d'Hunédoara, les teneurs en métaux sont si élevées que leur mobilisation nécessiterait une

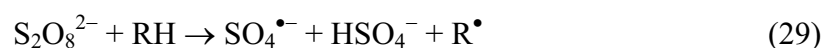
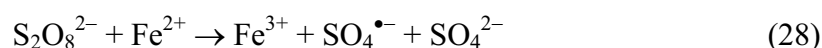
gestion coûteuse pour éviter les risques de dissémination. Na_2CO_3 a été sélectionné car il permet, d'une part, de précipiter de nombreux cations métalliques et d'autre part, il tamponne efficacement le milieu à un pH relativement élevé, après que le sol ait tamponné le milieu. En effet, l'espèce HCO_3^- apparaît ($\text{pKa} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$) suite à la production d'ions H^+ selon l'Eq. 22. La stabilisation des solutions de traitement à pH alcalin est essentielle vis à vis de la solubilisation des phénols ($\text{pKa} (\text{phOH/phO}^-) = 9,95$) et de la catalyse de la réaction d'oxydation par le persulfate.

Lors de l'ajout de Na_2CO_3 dans l'eau, on se trouve en présence d'ions carbonate (CO_3^{2-}) et hydrogénocarbonates (HCO_3^-) (Eq. 24). Ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux sulfates pour donner des radicaux carbonatés (Eqs 25 et 26, Bennedsen et al., 2012) appartenant à des couples de potentiel redox standard apparent égal à 1,67 et 1,59 V/ESH à pH 8,4 et 12 respectivement (Bennedsen et al., 2012) :



Par ailleurs, le radical libre sulfate est un oxydant très puissant à peu près équivalent au radical hydroxyle produit par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Son temps de demi-vie est de 4 s à 40 °C (Banerjee et al., 1984). Les réactions impliquant les radicaux peuvent être soit des réactions de propagation soit des réactions de terminaison de chaînes radicalaires. Quelques exemples de réactions radicalaires mettant en jeu le persulfate sont décrits ci-dessous (Kislenko et al., 1995) :

Etapes d'initiation



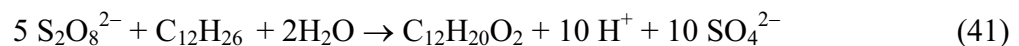
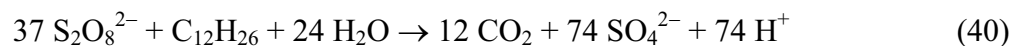
Etapas de propagation



Etapas de rupture



Par ailleurs, le rapport stœchiométrique pour minéraliser une mole de dodécane ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) requiert 37 moles de persulfate (soit 51,7 kg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{kg}$). En revanche l'oxydation partielle ne nécessite que 4 moles de persulfate (soit 5,6 kg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{kg}$).



Notre stratégie consiste à solubiliser et mobiliser les hydrocarbures grâce à cette oxydation partielle. Les surfactants créés (Eq. 37 et 38) lors de l'oxydation partielle des hydrocarbures (Gryzenia et al., 2009) pourraient, par un effet cascade solubiliser d'autres d'hydrocarbures non solubles. L'oxydation partielle pourrait permettre *in fine* une élimination des hydrocarbures à coût réduit.

2. Site d'Hunedoara et caractérisation du sol

Une première étude de caractérisation du sol de l'ancien site sidérurgique a été menée entre octobre 2011 et avril 2013. Des collectes d'échantillons de sols ont été réalisées en plusieurs endroits pour contribuer au diagnostic du site. Le diagnostic a pour objectif d'évaluer les risques, réduire le volume de déchets en sélectionnant les matériaux réutilisables, définir des schémas potentiels de réutilisation du site et en établir les stratégies de régénération.

2.1. Description du site et historique des campagnes préparatoires

La friche industrielle servant de site-test se trouve à Hunedoara en Transylvanie, situé dans la partie sud-ouest de la Roumanie. Cette région est très riche en minerais de fer et en charbon. Les premières activités de forge du site sont rapportées dès 1265, bien qu'il y ait des signes antérieurs d'extraction et de transformation du fer dans la région. Ces activités métallurgiques ont conduit à former le premier site industriel Siderurgica SA en 1884 (Figure 41).



Figure 41 : Vue panoramique de l'ancien site sidérurgique.

A son maximum d'activité, le site était doté de 9 hauts fourneaux et produisait environ 4 millions de tonnes d'acier par an. L'année 1989 a marqué le déclin de l'activité du site qui a fermé en 1999 après 150 ans d'activités.

La Figure 42 présente chronologie des événements marquants du site :

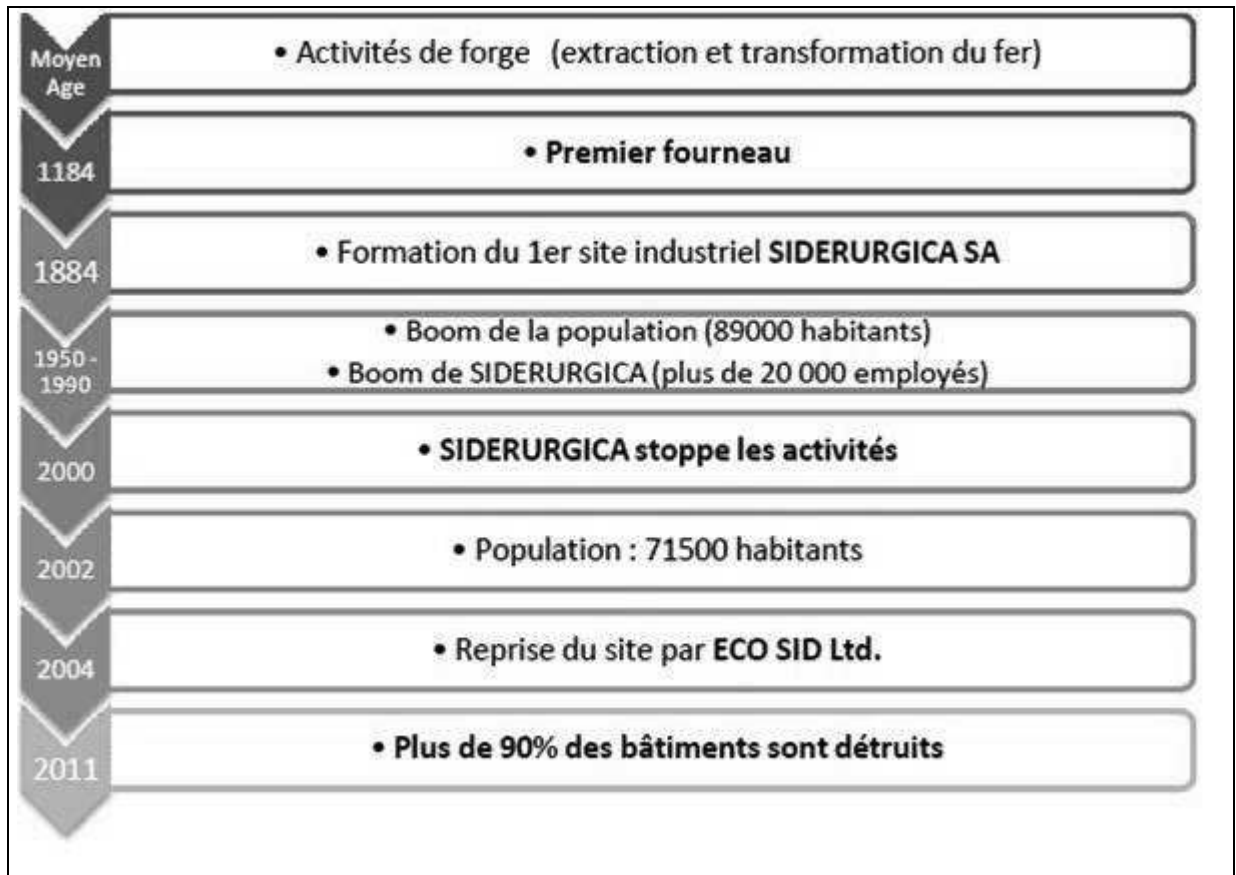


Figure 42 : Frise chronologique du site d'Hunedoara.

Une vue d'ensemble du site prise récemment (2013) montre un mégasite de 138 ha presque totalement démoli (Figure 43).

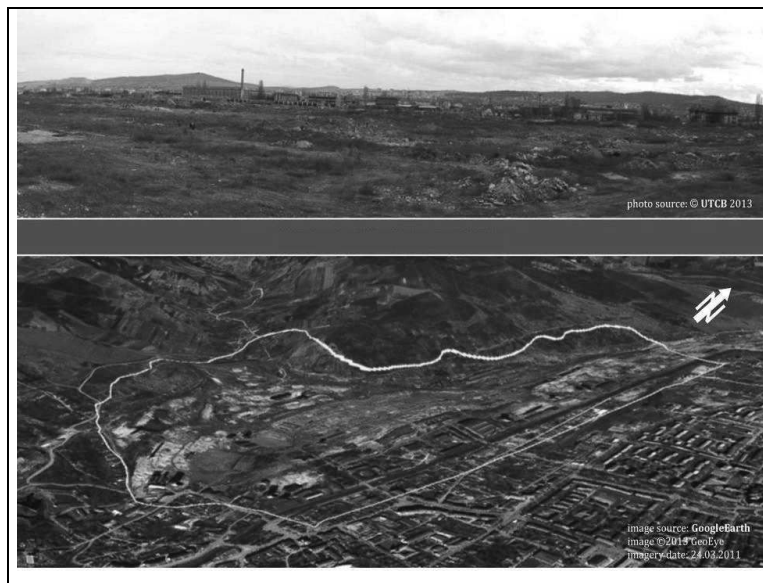


Figure 43 : Vue d'ensemble du site d'Hunedoara en Roumanie en 2013.

Plusieurs campagnes d'investigations ont été menées sur ce site de 138 ha entre 2010 et 2013 dans le cadre du projet TIMBRE. Elles ont eu pour but de déterminer l'hydrogéologie (rivières Cerna et Racastie, niveaux de la nappe, Partenaire : Université Technique de Bucarest (UTCB)), les horizons géologiques et leur propriétés hydrauliques (Partenaire : Fugro), la recherche des contaminants et l'évaluation de l'atténuation naturelle (Partenaires : Fugro (*direct-push*), Solgéo (*soil-gas investigation*), DTU (*phytoscreening*), UFC).

➤ Normes réglementaires

La norme ministérielle roumaine 756/1997 (NR 756/1997) en matière de régulation de la pollution environnementale s'applique aux sols d'Hunedoara. Pour chaque polluant, on distingue deux seuils bien distincts nommés seuil d'alerte et seuil d'intervention. Les valeurs de ces seuils sont données dans le tableau en annexe 17. Lorsque la concentration est supérieure au seuil d'alerte, la pollution a déjà atteint un niveau jugé dangereux et les zones sondées doivent être surveillées. Si la concentration est supérieure au seuil d'intervention, alors la pollution est très importante et nécessite un traitement.

En France, une norme AFNOR NFU 44-041 datant de juillet 1985 établit les valeurs des « seuils d'anomalies » pour fixer les valeurs limites des teneurs en métaux du sol au delà desquelles l'épandage des boues de stations d'épuration est interdit. En revanche, aucun seuil réglementaire n'a été fixé pour les sols pollués par des HAP en France. En effet, la gestion des sites pollués est basée sur l'évaluation des risques et non sur l'application de normes qui ne tiennent pas compte de la diversité des différents sites (facteurs naturels, géologiques, climatiques ou industriels) (Lecomte, 1998).

2.2. Caractéristiques physico-chimique du sol

Sept échantillons de sols (E1 à E7) (profondeur 0-0,02 m) ont été collectés sur le site d'Hunédoara (Figure 44) lors de la première campagne d'octobre 2011. Cinq autres échantillons de sols (N1 à N5, profondeur 0-1 m) ont été prélevés autour de l'ancienne station d'épuration en mars 2013. A cette occasion, une phase liquide non-aqueuse provenant d'une fuite de goudrons de l'un des bassins de stockage de goudrons a été identifiée.

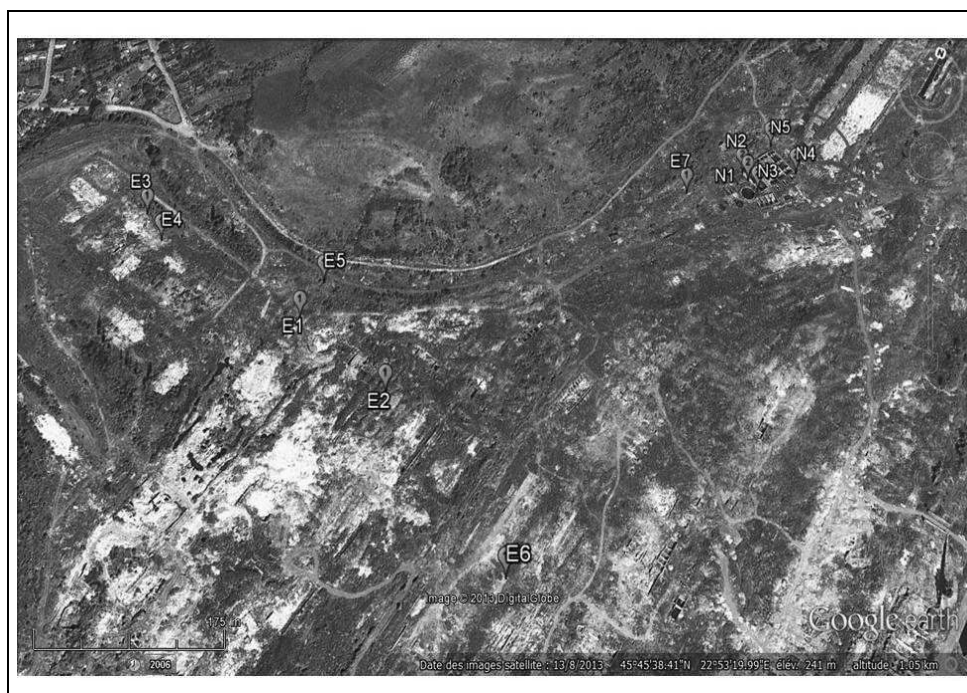


Figure 44 : Carte satellite des points de collecte des échantillons de sols lors des deux campagnes de prélèvements sur le site d'Hunédoara en Roumanie.

Des mesures réalisées sur le sol (profondeur 0-1m) ont mis en évidence une très forte concentration métallique (Al, As, Ba, Cr, Fe, Mn, Pb, Zn) liée essentiellement à la présence de minerais (sol artificiel) (Tableau 13). Dans plusieurs zones (réservoirs de goudrons, ancienne distillerie de goudrons, station d'épuration) (Figure 45) de fortes concentrations d'hydrocarbures lourds, de phénols, de naphtalène et de benzène ont été observées.

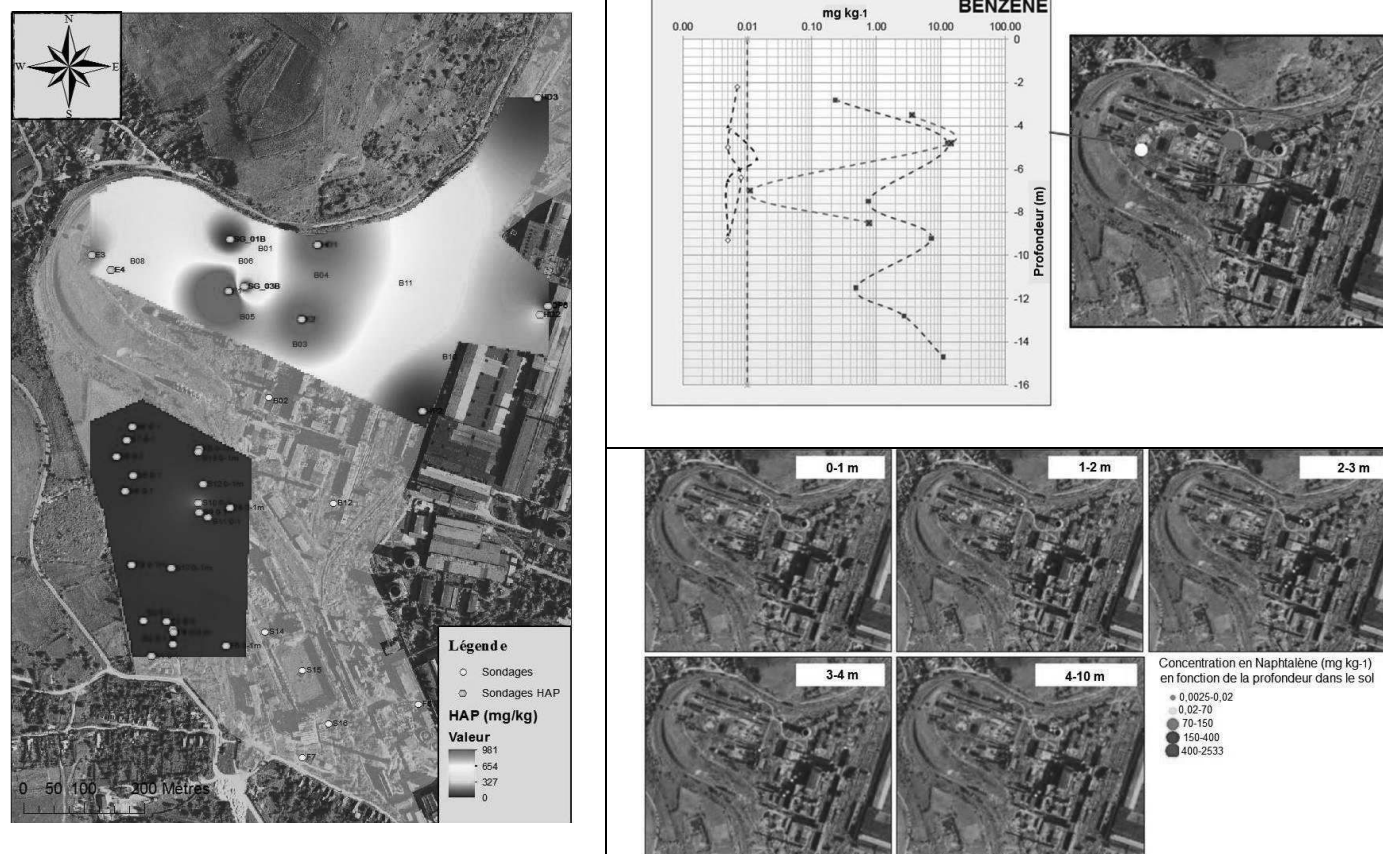


Figure 45 : Concentration en benzène, naphthalène et en HAP totaux dans différentes zones du site.

2.2.1. Echantillons de sols E

Nous nous sommes intéressés pour notre étude préliminaire de caractérisation à l'échantillon E3 dont les caractéristiques physiques sont rassemblées dans le Tableau 12. Il s'avère être globalement sableux et présente un COT élevé (169 g kg^{-1}), tout comme les autres échantillons E, ce qui s'explique par les activités que le site a accueillies. Le carbone organique est principalement composé de sous-produits organiques générés par la production du coke tels que les goudrons de houille (Benhabib et al., 2010). Enfin, le pH de ces différents sols est généralement neutre (cf. annexe 18).

| Taille des particules du sol | Pourcentage massique (%) (indice de confiance à 95 %) |
|------------------------------------|--|
| 0 – 0,053 mm | 6,9 ± 1,1 |
| 0,053 – 0,125 mm | 25,3 ± 2,8 |
| 0,125 – 0,250 mm | 17,5 ± 2,5 |
| 0,250 – 0,500 mm | 29,4 ± 2,4 |
| 0,500 – 1,000 mm | 12,2 ± 1,4 |
| 1 – 2 mm | 7,4 ± 1,2 |
| 2 – 10 mm | 0,8 ± 0,07 |
| Porosité (± dév. std) : 0,31 ± 0,1 | |

Tableau 12 : Données physiques du sol E3

Les teneurs en TPH et HAP (limités aux plus abondants parmi les 16 US EPA) sont présentées sur les Figure 46 et Figure 47. Les teneurs en HAP dans les échantillons E1 à E6, à l'exception de E7, dépassent le seuil d'alerte par un facteur 45 en moyenne. En effet, la contamination du site d'Hunédoara par des polluants organiques est essentiellement liée à la présence d'HAP avec notamment du naphthalène qui représente près de 96 et 50 % de cette pollution dans le cas seulement des sols E3 et E4, respectivement. D'autre part, le fluoranthène, le pyrène et le phenanthrène y contribuent à environ 30 % dans les sols E1, E2, E4, E5 et E7. Les composés phénoliques et les BTEX sont très peu présents dans les échantillons E et ne sont donc pas représentés.

Les teneurs en métaux lourds sont très élevées dans l'ensemble des échantillons E (cf. annexe 19a). On y retrouve notamment des concentrations très importantes d'aluminium (Al), de fer (Fe) et de manganèse (Mn). Le fer se trouve en grande quantité dans tous les échantillons de sols et on en trouve 212 g kg⁻¹ de sol dans l'échantillon E4, ce qui représente 4 fois la valeur limite réglementaire de la norme 756/1997. L'aluminium se trouve également très concentré dans certains échantillons comme dans l'échantillon E1 où l'on mesure 18,3 g par kg de sol, dépassant de plus de 70 fois la valeur limite. Par ailleurs, on trouve dans ces échantillons de sols, d'énormes quantités de sulfures (cf. annexe 18) provenant de minerais de fer acheminés sur l'ancien site.

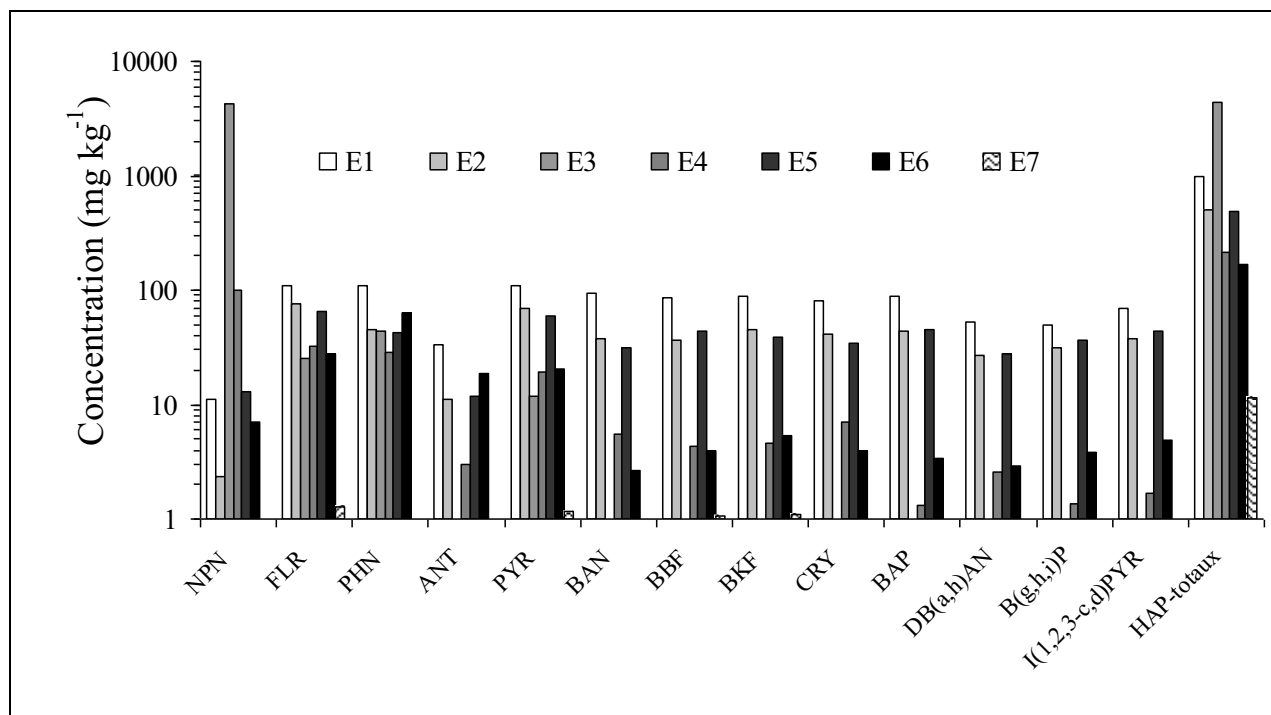


Figure 46 : Concentration des HAP dans les échantillons de sol E.

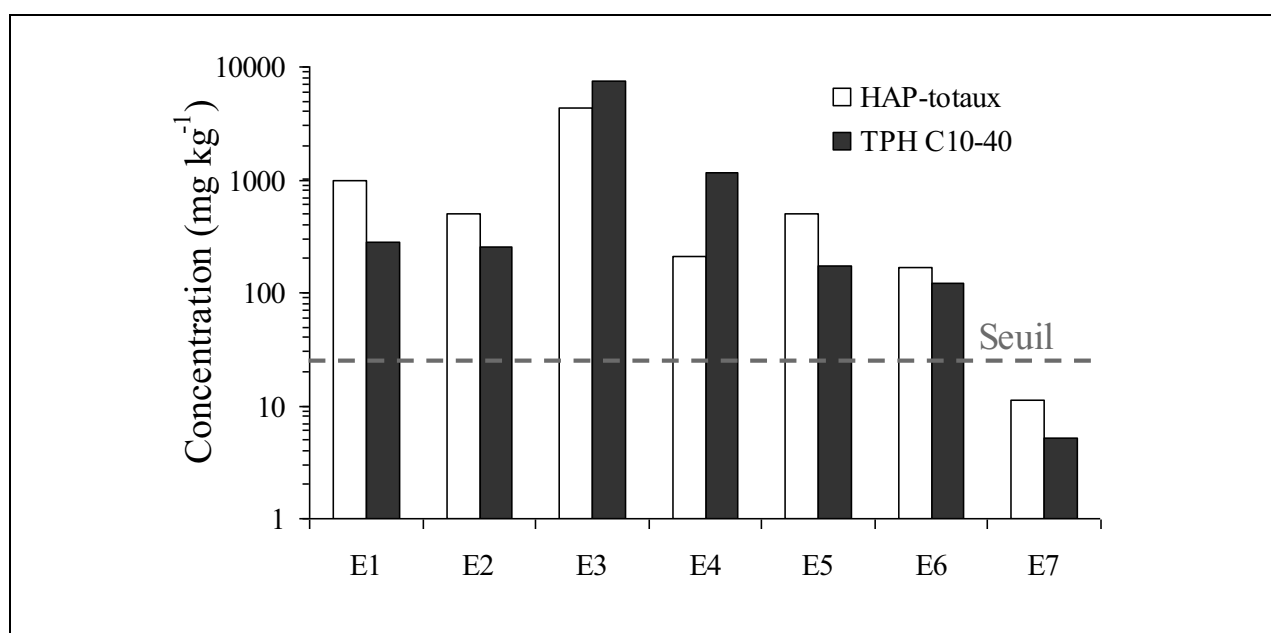
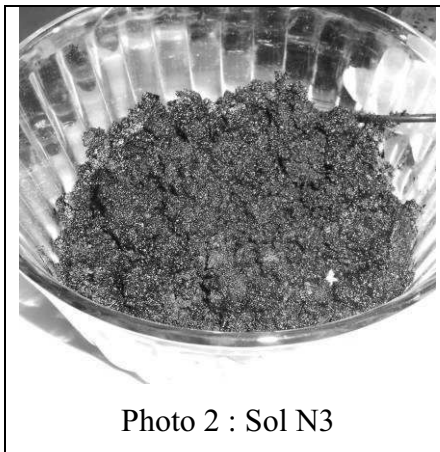


Figure 47 : Concentration des TPH C10-40 et des HAP totaux dans les échantillons de sol E.

2.2.2. Echantillons de sols N

Par souci d'une bonne représentativité de la teneur en pollution organique présente dans la zone, on s'est essentiellement intéressé à l'échantillon de sol N3 (cf. Photo 2). Ce dernier provient d'écoulements accidentels à partir d'un bassin de stockage des goudrons récupérés en STEP. La phase liquide organique associée à ce sol correspond à environ 30 % de sa masse. Cet échantillon de sol a été sélectionné pour préparer les travaux de terrain qui ont, par la suite, été réalisés en automne 2013. Cette zone a été sélectionnée pour plusieurs raisons : 1) étudier un sol différent de celui



de Solec Kujawski en termes de niveau de contamination par les HAP (le sol étant ici saturé en hydrocarbures) et de type de sol (le sol étant ici argileux et métallifère, difficile à traiter et posant des problèmes de traitabilité des effluents liquide) ; 2) traiter un volume de sol contaminé suffisant ($\geq 4 \text{ m}^3$) pour obéir aux exigences du projet en terme d'échelle (échelle plusieurs fois supérieures à celle du laboratoire). Les teneurs en TPH et en métaux ont été évaluées sur cet échantillon de sol et des essais de traitabilité ont été effectués au laboratoire. On y trouve une teneur en TPH de 285 g kg^{-1} de sol dans l'échantillon N3, ce qui représente environ 140 fois la valeur seuil d'intervention de la norme 756/1997. L'échantillon montre aussi des teneurs très élevées en Al, Fe, Mn dépassant très largement les valeurs de seuil d'intervention (Tableau 13).

| Métaux | Concentration (mg kg ⁻¹) | Seuil d'alerte (mg kg ⁻¹) | Seuil d'intervention (mg kg ⁻¹) |
|-----------|---|--|--|
| Aluminium | 19900 | 250 | 500 |
| Arsenic | 71 | 25 | 50 |
| Baryum | 656 | - | - |
| Cadmium | 8,8 | 5 | 10 |
| Chrome | 145 | 300 | 600 |
| Cuivre | 79 | 250 | 500 |
| Fer | 85400 | 50000 | 100000 |
| Manganèse | 7510 | 2000 | 4000 |
| Nickel | 36 | 200 | 500 |
| Plomb | 188 | 250 | 1000 |
| Zinc | 401 | 700 | 1500 |

Tableau 13 : Concentration des métaux dans l'échantillon de sol N3 du site d'Hunedoara.

3. Matériel et Méthodes

Trois molécules tensioactives ont été évaluées au laboratoire pour la mobilisation des hydrocarbures : LB, SDS et TX100. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau situé en annexe 9. Parmi l'ensemble des oxydants forts, seuls le peroxyde d'hydrogène (solution à 30 %) et le persulfate de sodium (99 %, Fisher Scientific) ont été testés. Le carbonate de sodium (Na_2CO_3 , qualité Normapur, Prolabo) a été utilisé pour tamponner le milieu à pH 11.

Pour le dosage des TPH, HAP, BTEX et métaux contenus dans les échantillons de sols et dans les eaux, nous avons utilisés les mêmes réactifs et suivi les mêmes protocoles expérimentaux que ceux décrits au chapitre 1 (cf. § 3.2). Enfin, le dosage des surfactants a été réalisé en suivant également le même mode opératoire que celui discuté au chapitre 1 (cf. § 3.2). L'oxydant résiduel en phase liquide dosé par titrage colorimétrique a nécessité l'utilisation de bicarbonate de sodium (NaHCO_3 , qualité Normapur, Prolabo), de thiosulfate de sodium anhydre ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ≥ 95 %, Fisher scientific) et d'iodure de potassium (KI, Fisher scientific).

3.1. Dosage du persulfate

Le persulfate est dosé de manière indirecte par l'ajout d'iodure de potassium (KI). L'iodure est oxydé par le persulfate en diiode (I_2) qui est ensuite réduit par l'ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. L'empois d'amidon est utilisé comme indicateur de fin de réaction du diiode formé. En présence d' I_2 et I_3^- , il forme un complexe de transfert de charge de couleur bleu foncé et permet un dosage colorimétrique rapide (Liang et al., 2008).

3.2. Mesure du carbone organique total et du carbone inorganique

La matière organique dissoute et particulaire contient notamment du carbone que l'on peut doser en utilisant un analyseur de COT. On distingue le COT et le carbone organique dissous (COD), ainsi que le carbone inorganique (CI) qui correspond principalement aux carbonates. Par conséquent, l'analyse d'un échantillon de phase aqueuse se déroule en

plusieurs étapes. Tout d'abord, l'échantillon est acidifié avec de l'acide chlorhydrique à un pH < 2, puis purgé avec de l'air de qualité ultrapure pour éliminer le dioxyde de carbone généré. À ce stade, l'échantillon ne contient plus que du carbone organique dissous. Ensuite, un volume précis d'échantillon est injecté dans un four à 680 °C contenant un catalyseur en platine. Le carbone est alors oxydé en CO₂, lequel est entraîné par un gaz vecteur le long d'un circuit éliminant la vapeur d'eau et les halogènes. Enfin, le gaz entre dans un détecteur infrarouge qui permet de mesurer la concentration en CO₂. Cette valeur est obtenue à partir de la courbe de calibrage préalablement établie, et permet d'en déduire la concentration massique en COT dans l'échantillon.

Le carbone inorganique ou minéral est déterminé à partir du taux de carbonates présents dans le sol par calcimétrie à l'aide de la méthode normalisée « Anne » du procédé EN 13137 : 2001. Cette dernière consiste à placer un échantillon de sol en milieu acide (H₃PO₄) afin de décomposer les carbonates et dégager le carbone minéral sous forme de CO₂.

4. Etude au laboratoire

4.1. Objectifs

L'étude de laboratoire a consisté à caractériser les échantillons de sols prélevés et à évaluer la méthode de lavage du sol avec des surfactants pour mobiliser et extraire les TPH. Tout d'abord, nous avons évalué le potentiel de lixiviation du sol (Rapport CEN/TC 292, 2010) dans des conditions acides et neutres sur le sol E3 et sur un échantillon de sol composite (EC1), lequel a été préparé à partir des échantillons E1 à E7 (excepté E3), afin d'évaluer les risques liés à ces sols et la pertinence d'une action de remédiation. Les teneurs en métaux dans le sol EC1 (cf. annexe 19b) et les lixiviats des sols EC1 et E3 ainsi que le COT ont été mesurés. Cette étude vise à évaluer la mobilité des hydrocarbures et des métaux susceptibles de contaminer les eaux souterraines.

L'imperméabilité du sol N3 a nécessité une oxydation préalable des hydrocarbures avant l'utilisation de solutions de surfactants. En effet, ceux-ci n'avaient pratiquement aucune action sur ce milieu très hydrophobe. Le but de l'oxydation consiste donc à fragmenter et mobiliser ces hydrocarbures hydrophobes pour rendre le sol plus perméable aux solutions de surfactants. Nous avons réalisé des essais au laboratoire pour évaluer et comparer deux oxydants forts précités au § 4. Nous avons également étudié l'efficacité d'extraction des TPH par les surfactants précités au § 4.

Les expériences ont principalement été menées en batch (réacteur fermé), mais parfois aussi en colonne (réacteur ouvert). Leur validité repose en grande partie sur la représentativité des échantillons par rapport à la zone étudiée. Toutefois, l'extrapolation des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire en vue de la conception et de la mise au point du procédé à l'échelle pilote n'est pas forcément directe. En effet, elle est rarement linéaire en raison des grandes différences entre ces deux échelles: La nature géométrique de l'écoulement est complètement différente dans un réacteur ouvert ou fermé (1D ou 2D) et dans le sol (3D). Le volume traité au laboratoire est très inférieur à celui traité à grande échelle. Les effets de paroi des réacteurs au laboratoire n'existent pas à grande échelle. Le degré de mélange au laboratoire est largement supérieur à celui que l'on peut espérer dans le milieu réel. Enfin le volume du sol et l'hétérogénéité de la pollution deviennent très importants à grande échelle.

4.2. Potentiel de mobilisation des métaux et du COT et potentiel de neutralisation du sol

4.2.1. Protocoles expérimentaux

Le potentiel de lixiviation du sol par mobilisation des métaux et du COT a été déterminé en colonne et en batch sur l'échantillon EC1, et seulement en colonne sur E3. Afin d'effectuer ces tests de lixiviation en colonne (mode dynamique) et en batch (mode statique), nous nous sommes attachés à suivre le protocole de la norme européenne CEN /TS 14429 (Van der Sloot et al., 2009) d'essais de lixiviation de sols en fonction du pH.

Nous avons prélevé deux échantillons de sol E3 de 2 g, et les avons disposés dans deux burettes. Puis, nous avons fait percoler 20 ml d'ED à pH 5,6 (pH naturel) et 20 ml d'ED ajustée à pH 4,6 (avec HNO_3 1M). A partir du sol EC1, nous avons effectué 8 tests en batch et 8 autres sur colonne. La mobilisation a été étudiée en fonction du pH. A chaque fois, nous avons prélevé 10 g d'EC1 que nous avons mis en contact avec 100 ml d'ED à différentes valeurs de pH. En mode batch, une agitation mécanique a été menée sur une table d'agitation pendant 48 h avec réajustement du pH à $t = 2, 4, 8, 16, 32$ et 48 h à l'aide d'acide nitrique (70 %) et de soude (5 M). A la fin de l'expérience, les mélanges sol-eau ont été séparés sur papier filtre Whatman n°4. En ce qui concerne les essais sur colonne, le lixiviat a été récupéré au sortir du sol, sans réajustement de pH au cours de l'expérience.

Pour l'évaluation du potentiel de neutralisation (PN) de sols sulfurés, nous avons également travaillé sur les sols EC1 et E3. Pour mener ces tests, nous avons suivi les protocoles expérimentaux indiqués par la norme européenne CEN/TC 292 pr EN 15875 de mai 2010 pour la détermination du PN et du potentiel d'acidité (PA) (cf. annexe 20) de déchets solides sulfurés. Ces tests ont été menés seulement en batch.

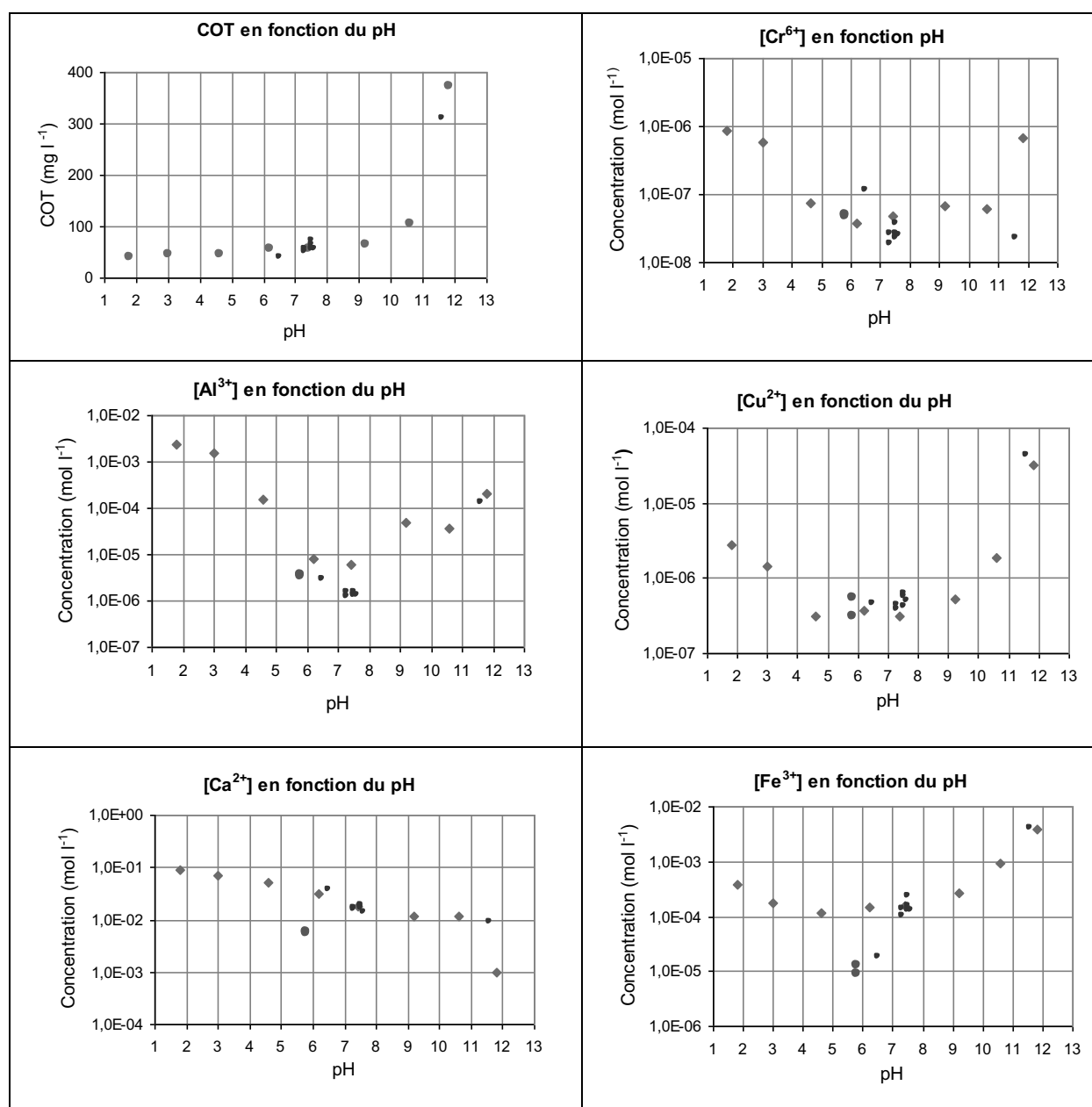
4.2.2. Résultats et discussion

La Figure 48 montre que la MO représentée par la mesure du COT est principalement extraite en milieu alcalin. Les métaux comme l'aluminium, le fer, le chrome et le cuivre sont relativement co-extraits. On remarque, toutefois, un effet sur la solubilisation du cuivre à ce milieu, probablement dû à la présence de composés phénolates complexants. En général, la MO naturelle forme des complexes stables avec les métaux, les acides humiques (AH) et fulviques (AF) ayant la capacité de créer des liaisons fortes avec les ions métalliques (Berthelin, 2005). Ils interagissent via leurs groupements fonctionnels amines, carboxylates et phénolates. Toutefois, la MO du sol du site d'Hunédoara n'est pas naturelle provenant pour beaucoup de l'activité du site et de la transformation du charbon. Bien que cette MO se distingue de la MO naturelle de par sa composition, elle possède aussi ces mêmes fonctions complexantes. A pH neutre, seule la MO à faible poids moléculaire est mobilisable, tandis qu'à pH alcalin cette mobilisation touche aussi des composés de plus grande masse moléculaire. Ces derniers sont par ailleurs responsables de la mobilisation à la fois des HAP et des ions métalliques puisqu'ils les fixent.

En milieu acide, les métaux ont globalement été mobilisés. Les sols EC1 et E3 sont de composition argileuse type illite $((K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si(Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)])$. Ce minéral argileux présente une surface spécifique de $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et une capacité d'échange cationique (CEC) de 10 à 40 cmol kg^{-1} (Berthelin et al., 2005). Le pH de son point de charge nulle (pcn) est égale à 2,5 (Hussain et al., 1996). Tandis qu'à pH 2, les cations métalliques Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} et Cr^{6+} sont fortement mobilisés (concentration supérieur de deux à trois ordres de grandeur par rapport au pH neutre), on voit que le COT reste faiblement extrait. Cela pourrait être attribué à l'illite qui adsorbe et fixe les cations métalliques au pH du sol. Par ailleurs, le graphe du Fe (III) montre une très faible mobilisation à pH ~ 6 . On peut déduire que l'on se trouve en présence d'oxyde de fer (II, III) (Fe_3O_4) (pcn égale à 6,5 (Stumm, 1992)), lequel est présent sous forme de magnétite dans le milieu naturel. A pH ≥ 7 , on observe une faible mobilisation du manganèse qui pourrait indiquer que l'on se trouve probablement en présence du dioxyde de manganèse ($\beta\text{-MnO}_2$) (pcn $\sim 7,2$ (Stumm, 1992)). Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer et de manganèse ont des surfaces spécifiques importantes pouvant aller de 60 (hématites, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) à $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ferrihydrites, $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) contrairement aux oxydes d'aluminium, de plus grandes tailles avec des surfaces spécifiques

plus faibles. Enfin, les oxydes et oxyhydroxydes de fer et de manganèse peuvent être de véritables puits et sources de métaux (Al, Cr, Pb, Zn, Co) (Berthelin, 2005).

Ces tests de lixiviation à différents pH renseignent sur la sensibilité de la lixiviation des cations métalliques aux changements de pH et sur l'influence de facteurs principaux comme les constituants minéraux (oxydes de fer et de manganèse et l'illite) et, a un degré moindre, la MO. Cela permet donc de déterminer l'impact que pourrait avoir l'eau de pluie sur une zone polluée qui va ensuite migrer dans les eaux souterraines.



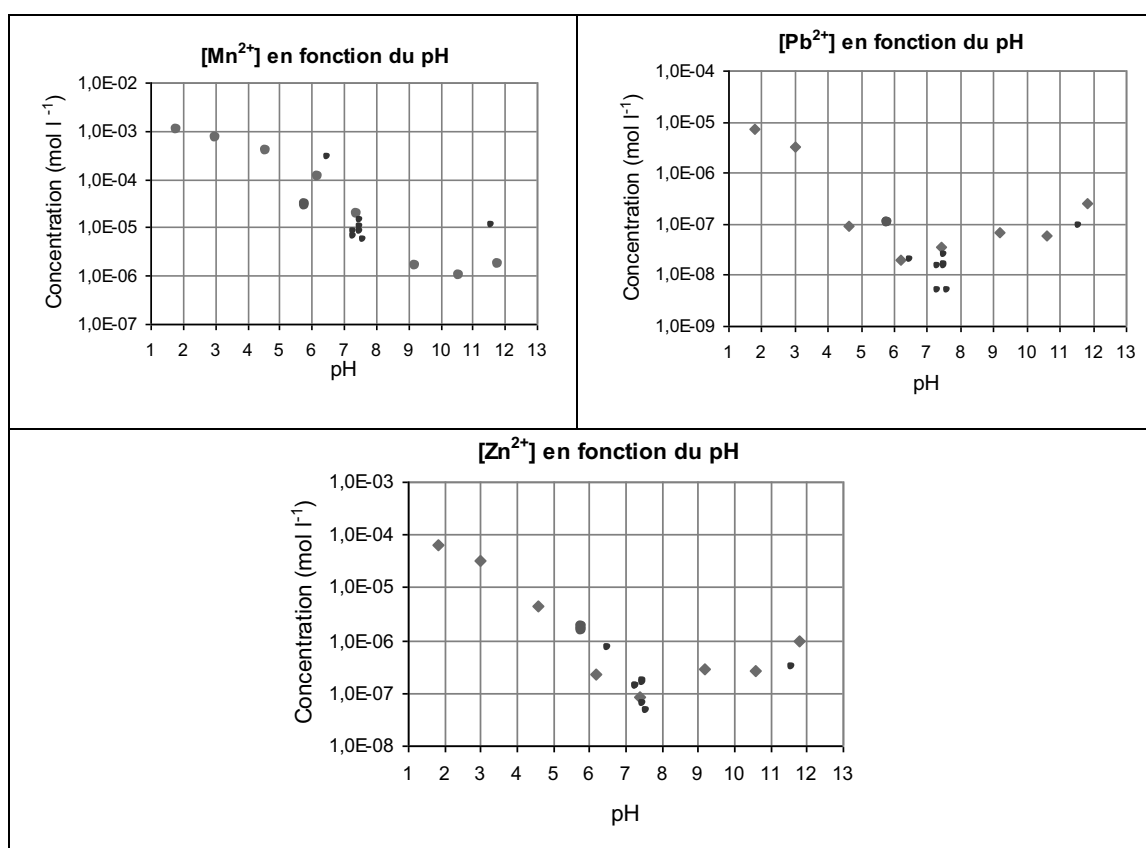


Figure 48 : Concentration des métaux présents dans les lixiviats du test statique (points rouges) et du test dynamique (points verts et bleus) du sol E3 (points verts) et du sol EC1 (points bleus). Rapport massique liquide/sol (L/S) = 10.

Les résultats du test de PN du sol sont regroupés dans le Tableau 14. Le CI dans les sols EC1 et E3 a été obtenu selon la méthode «Anne» du procédé EN 13137:2001 (cf. § 3.2). La valeur du ratio du potentiel de neutralisation (RPN) qui est le rapport de PN sur PA, inférieure à 1 pour le sol E3, indique que ce sol a une capacité de neutralisation insuffisante pour neutraliser l'acidité. Cette acidité créée par l'oxydation de certains disulfures métalliques (notamment ceux de fer) en sulfates (Eq. 42) est libérée au cours d'une lixiviation à l'eau :



Par conséquent, cette acidité dans le milieu augmenterait la solubilisation des métaux et leur mobilisation dans la nappe phréatique. Au contraire une valeur élevée de RPN signifierait une capacité neutralisante largement suffisante pour neutraliser tout éventuel

drainage acide. C'est le cas du sol EC1 où l'on trouve une valeur de RPN de 2,9 et une valeur de PN égale à 2,3.

| Paramètres | Unités | Sol EC1 | Sol E3 |
|---|---------------------|---------|--------|
| Résidu sec de l'échantillon de laboratoire (r_{sec}) | % | 95,3 | 95,2 |
| Masse non-séchée de la prise d'essai (M_r) | G | 2,13 | 2,13 |
| Eau déminéralisée ajoutée | MI | 125 | 125 |
| Concentration de HCl 37 % ($c(\text{HCl})$) | mol l^{-1} | 1 | 1 |
| pH initial avant l'ajout d'acide | | 7,86 | 5,85 |
| Volume de HCl ajouté à $t = 0$ ($V_{A, t=0}$) | MI | 5 | 0,5 |
| pH à $t = 22$ h avant l'ajout d'acide | | 5 | 3,75 |
| Volume de HCl ajouté à $t=22$ h ($V_{A, t=22h}$) | MI | 0,73 | 0,5 |
| pH à $t = 22$ h après l'ajout d'acide | | 2,13 | 2,17 |
| Volume total de HCl ajouté (V_A) | MI | 5,73 | 1 |
| pH à $t = 24$ h après l'ajout d'eau | | 2,53 | 2,35 |
| Concentration de NaOH ($c(\text{NaOH})$) | mol l^{-1} | 0,1 | 0,1 |
| Volume ajouté de NaOH pour le dosage (V_B) | MI | 13,53 | 9,5 |

Tableau 14 : Valeurs des paramètres mesurés et calculés pour la détermination du PN et du PA des sols EC1 et E3.

| Echantillons de sols | PN | PA | RPN | Sulfures Totaux (g kg^{-1}) | CI (%) |
|----------------------|------|-----|--------|--|--------|
| EC1 | 2,3 | 0,8 | 2,9 | 13 | 1,5 |
| E3 | 0,03 | 3,5 | 0,0085 | 56 | 0,3 |

Tableau 15 : Paramètres mesurés et déterminés pour l'évaluation des potentiels de neutralisation (PN) et d'acidité (PA) des sols EC1 et E3.

Les deux tests de caractérisation effectués sur les échantillons de sols représentatifs du site d'Hunédoara selon les protocoles CEN /TS 14429 et CEN/TC 292 pr EN 15875 nous ont ainsi permis de connaître leur potentiel de mobilisation des métaux ainsi que leurs potentiels PN et PA. Seul le sol E3, présente un risque de lixiviation acide. En revanche, l'échantillon EC1 qui représente la majorité des échantillons prélevés montre une capacité tampon en

accord avec l'absence de contamination métallique et d'acidité constatés dans les eaux de nappe. Ces échantillons de sols de l'horizon de surface peuvent être considérés comme des sols artificiels. En effet, on observe sur l'ensemble du site une couche perméable constituée principalement de graviers et de sables composés de matériaux de démolition, de goudrons, d'argile (illite) et de minerais amenés sur le site pour être transformés et qui ont été dispersés accidentellement. Son épaisseur peut varier de 0 à 1,5 m. Les études d'investigation sur l'eau souterraine ont seulement mis en évidence de fortes teneurs en sulfate et manganèse supérieures aux valeurs seuils fixées pour les eaux souterraines en Roumanie (LLR 458/2002) (Tableau 16 et Figure 49).

| Paramètres | Unités | Echantillons d'eaux de nappe | | | | | | LLR 458/2002 |
|--------------------------|--|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | | HUN 37 DP 17 | HUN 39 DP 19 | HUN 32 DP 12 | HUN 30 DP 10 | HUN 43 DP 23 | HUN 29 DP 9 | |
| pH | | 6,5 | 6,6 | 6,5 | 6,6 | 6,5 | 6,5 | 6,5-8,5 |
| DCO | mg l ⁻¹ d'O ₂ | 38,6 | 69,5 | 46,3 | 57,9 | 20,5 | 110,9 | - |
| Sulfates | mg l ⁻¹ | 448,7 | 337,8 | 579,2 | 2700 | 465,3 | 1284 | 200-400 |
| Indice phénol | mg l ⁻¹ | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | <0,002 | < 0,002 | 0,001- 0,002 |
| Fe | mg l ⁻¹ | 0,1 | 0,5 | 0,14 | 0,24 | 0,26 | 2,6 | 0,2 |
| Mn | mg l ⁻¹ | 33,9 | 6285 | 25,9 | 12,41 | 31,9 | 1258 | 50 |
| TPH | mg l ⁻¹ | 0,28 | 0,17 | 0,13 | 0,14 | 0,17 | 0,19 | - |
| BTEX | µg l ⁻¹ | ≤ 1,9 | ≤ 2,15 | ≤ 2,1 | ≤ 1,6 | ≤ 1,9 | ≤ 1,9 | - |
| HAP-totaux | µg l ⁻¹ | ≤ 0,010 | ≤ 0,010 | ≤ 0,010 | ≤ 0,010 | ≤ 0,010 | ≤ 0,010 | 0,1 |

Tableau 16 : Paramètres mesurés sur les échantillons d'eaux de nappe prélevés sur différentes zones forées du site en 2012.

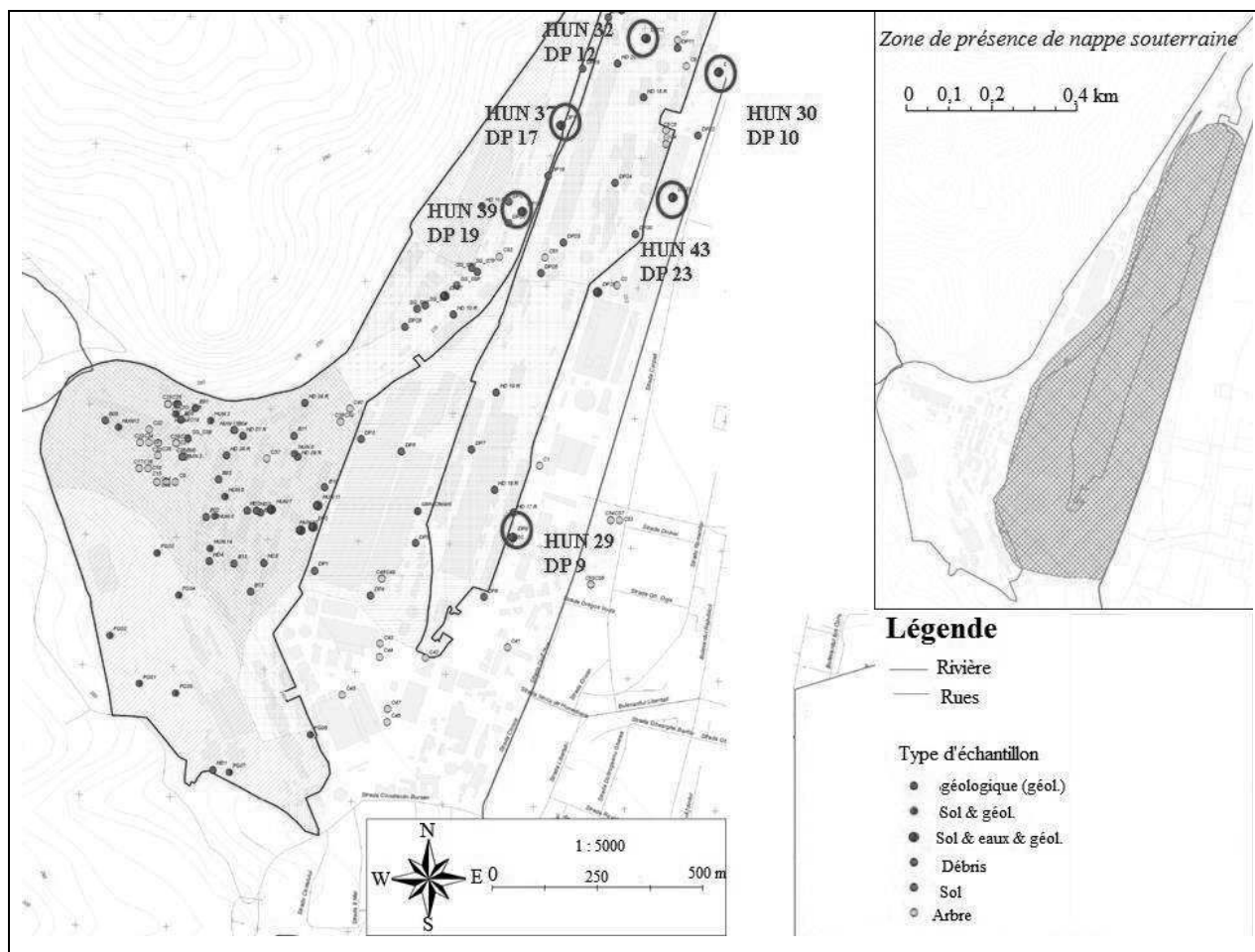


Figure 49 : Localisation des points de prélèvements d'échantillons d'eaux de nappe.

4.3. Oxydation et extraction des TPH

4.3.1. Protocoles expérimentaux

Tout d'abord, nous avons réalisé au laboratoire, des essais dupliqués d'extraction des TPH d'une DNAPL à différents pH, selon le mode opératoire ci-dessous. Le but de ces essais était de trouver le pH où l'on obtiendrait une bonne mobilisation des TPH. Pour cela, nous avons introduit dans 8 flacons en verre de 10 ml, 3-3,7 g de cette DNAPL dans lesquelles nous avons rajouté 1,5-1,8 ml de solution aqueuse de Na_2CO_3 à 1 %. Puis nous avons ajusté le pH entre 6 et 12,5 avec une solution de NaOH 1M. Les mélanges ont été continuellement agités pendant 16 h sous la hotte. Les pH ont été remesurés à la fin du test et 20 μl ont été prélevés sur les différents surnageants liquides pour mesurer la DCO.

L'objectif était également d'étudier les surfactants générés au cours de l'oxydation du sol N3, lequel est composé d'hydrocarbures lourds à 28,5 % en masse, le rendant hydrophobe et imperméable. Le peroxyde d'hydrogène a été écarté de nos essais d'oxydation parce qu'augmentant l'imperméabilité du sol. De plus, on a constaté un très fort déplacement vertical du sol après son ajout (cf. annexe 20).

Par conséquent, nos essais au laboratoire ont été menés en colonnes (\varnothing_{col} : 4 cm) avec injection d'une solution de persulfate de sodium à 0,2 M en milieu carbonaté (10 g l^{-1}) à pH 11. Nous avons choisi de travailler à 0,2 M de persulfate de sodium (47,62 g l^{-1}) ce qui correspond au dixième de sa solubilité (556 g l^{-1}). Le but recherché étant de réutiliser cette même solution afin d'améliorer la porosité du sol N3. Les tests ont été réalisés sur des échantillons de $20,0 \pm 0,5$ g.

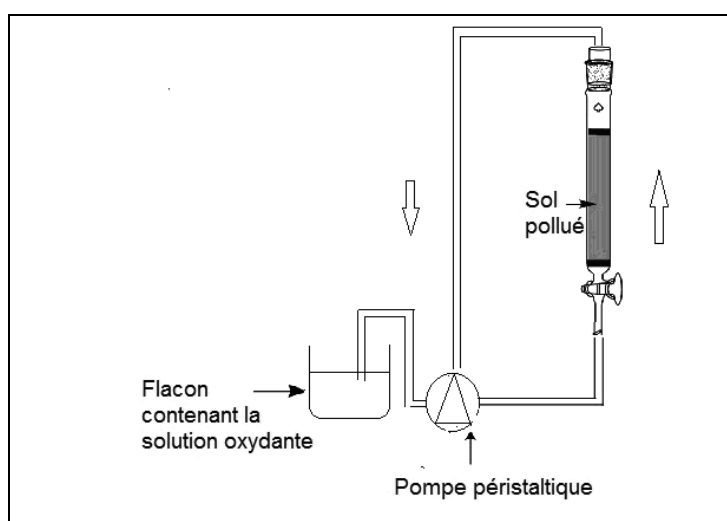


Figure 50 : Schéma du procédé d'injection de la solution d'oxydation à travers un sol pollué garnissant une colonne.

Cinq volumes de 40 ml de solution de persulfate de sodium ont été injectés en bas de la colonne à l'aide d'une pompe péristaltique. Le débit de circulation a été fixé à $1,3 \text{ ml min}^{-1}$. Le temps de contact sol-solution entre chaque injection a été fixé à 24 h. La TS et la concentration en tensioactifs (neutres en équivalent TX100 et anioniques en équivalent SDS) ont été déterminées dans les lixiviats de sols.

L'aptitude de différents surfactants de type ionique, zwitterionique et neutre à mobiliser les hydrocarbures dans le sol N3 a été également évaluée. Nous avons réalisé nos essais en batch sur le sol N3. En effet, les lavages en batch permettent d'optimiser le contact entre le sol et la solution et ainsi de se placer dans des conditions pour lesquelles le mélange des réactifs avec le sol soit optimal, bien qu'elles reflètent peu la réalité du terrain pour un traitement in-situ. Pour réaliser ces tests, nous avons introduit dans un bécher 10 g du sol N3 dans 100 ml de solution de surfactants (rapport massique liquide/sol = 10) à pH 11 en milieu carbonaté (10 g l^{-1}). Le mélange a été placé sous forte agitation pendant 24 heures sur une table à agitation magnétique. La phase solide a ensuite été séparée de la phase liquide par filtration sur papier filtre Whatman n°4. Pour une même concentration de surfactant (20 g l^{-1} , soit 2 %), nous avons comparé l'extraction des TPH dans les lixiviats du sol. L'extraction des TPH par l'ED a été prise comme témoin.

Enfin, nous avons étudié la sorption des surfactants mis au contact des sols afin de minimiser leur perte et optimiser leur action. Nous avons donc suivi cette sorption dans le cas de la LB et du TX100 en fonction de leur concentration. Le SDS a été rapidement éliminé

interagissant fortement avec le sol (plus de 80 % fut perdu dans le sol par interaction hydrophobe avec la MO, par échange d'ions ou encore par attractions électrostatiques comme l'a montré Paria dans le cas de la kaolinite (Paria, 2008)). Rodríguez-Cruz et al. (2005) ont constaté que la quantité adsorbée du SDS est proportionnelle à la teneur en MO du sol. Plus celle-ci est importante, plus l'adsorption du surfactant SDS augmente. Ces mêmes auteurs ont par ailleurs montré que l'isotherme d'adsorption du SDS sur différents types de sols pouvait être décrite par une isotherme de Freundlich. Ils ont trouvé que les valeurs de constante d'adsorption K_f du SDS sur différents types de sols avec des teneurs en MO comprises entre 0,052 et 10,3 % variaient entre 1,77 et 82,1. Cela montre la plus ou moins forte adsorption du SDS par interaction avec la MO. En outre, le SDS précipite facilement en présence d'électrolytes (Paria, 2008). Il n'est donc pas intéressant pour un lavage de sol répété avec des solutions réutilisables.

Des essais en batch ont donc été menés en agitant un mélange de 5 g de sol N3 avec 50 ml de solution de TX100 ou de LB (à différentes concentrations) renfermant 10 g l^{-1} de Na_2CO_3 .

4.3.2. Résultats et discussion

Afin d'abaisser les coûts d'analyses, les mesures de TPH ont été remplacés par celles de la DCO laquelle est plus rapide et moins coûteuse. Les résultats des tests de lavage en batch effectués afin de trouver à quel pH on obtient une meilleure mobilisation des TPH sont données sur la Figure 51.

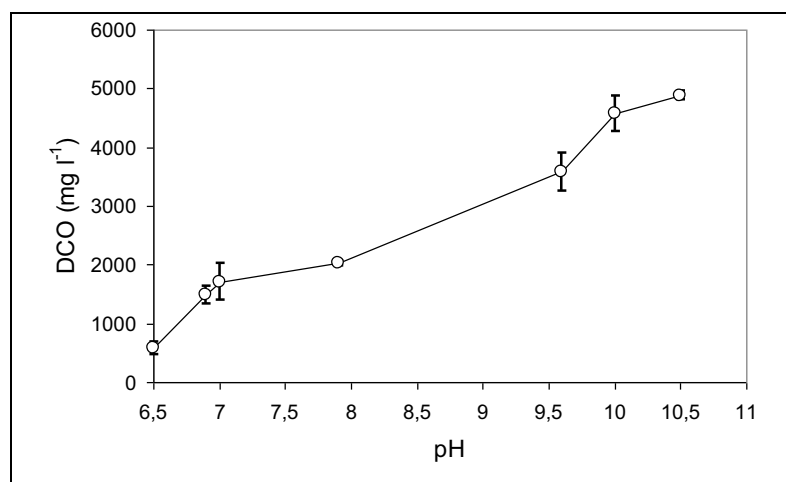


Figure 51 : DCO dans les lixiviats en fonction du pH. $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 10 \text{ g l}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$.

On observe que la DCO augmente avec le pH. Elle est très faible en milieu fortement acide ($\text{pH} < 1$) et présente deux sauts à pH neutre et alcalin. Ces deux sauts traduisent la solubilisation de composés carboxylates et phénoliques (pK_a du couple PhOH/PhO^- égal à 9,95). De plus, le pK_a du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ étant égale 10,3, on devra théoriquement trouver un pH de 11,65 avec la solution de Na_2CO_3 à 10 g l^{-1} . Expérimentalement on obtient un $\text{pH} \approx 11,3$. L'ajout de Na_2CO_3 à 1 % nous permet ainsi de travailler en milieu alcalin et tamponné ($\text{pH} > 10$) pour extraire beaucoup plus efficacement les TPH du sol.

La Figure 52 présente la variation de la TS en fonction de la concentration de surfactants (en équivalent SDS) générés au cours de l'oxydation. Il est à noter que le graphique sur la Figure 52 a été obtenu en regroupant les valeurs de TS des solutions les moins salines (1,9 M de force ionique) avec celles les plus salines (19,6 M de force ionique). Seuls les surfactants anioniques ont été reportés dans les résultats obtenus car les surfactants neutres produits se trouvaient en dessous de la limite de détection de la méthode de dosage des surfactants neutres (cf. chapitre 1, § 3.2.). On a mesuré des TS dans les lixiviats de sol dans la gamme de 70 (TS de l'eau pure) à 35 mN m^{-1} . Cet abaissement de la TS est la conséquence d'une production d'agents tensio-actifs au cours de l'oxydation des hydrocarbures. Ce phénomène a déjà été observé et rapporté dans la littérature (Gryzenia et al., 2009), et il est à l'origine d'une exaltation de la solubilité des hydrocarbures dans le panache lors de traitements oxydatifs (Kakarla et al., 1997; Watts et al., 1999; Yeh et al., 2003; Ndjou'ou et al., 2006). Il est à noter que la CMC des surfactant anioniques produits est supérieure à celle du SDS ($\text{CMC}_{\text{SDS}} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$). Cela montre donc que la structure des hydrocarbures oxydés est moins favorable à la formation de micelles (dû au caractère hétérogène de la structure des surfactants produits). Toutefois, la présence d'ions peut faire chuter la CMC de surfactants ioniques du fait de la réduction de la répulsion des charges (augmentation de la force ionique et diminution de la longueur de Debye) entre monomères (Yang et al. 2005). Si tel était le cas, on aurait dû observer deux pentes différentes en deçà de la CMC, alors que la Figure 52 montre un comportement unique dans la limite des erreurs expérimentales.

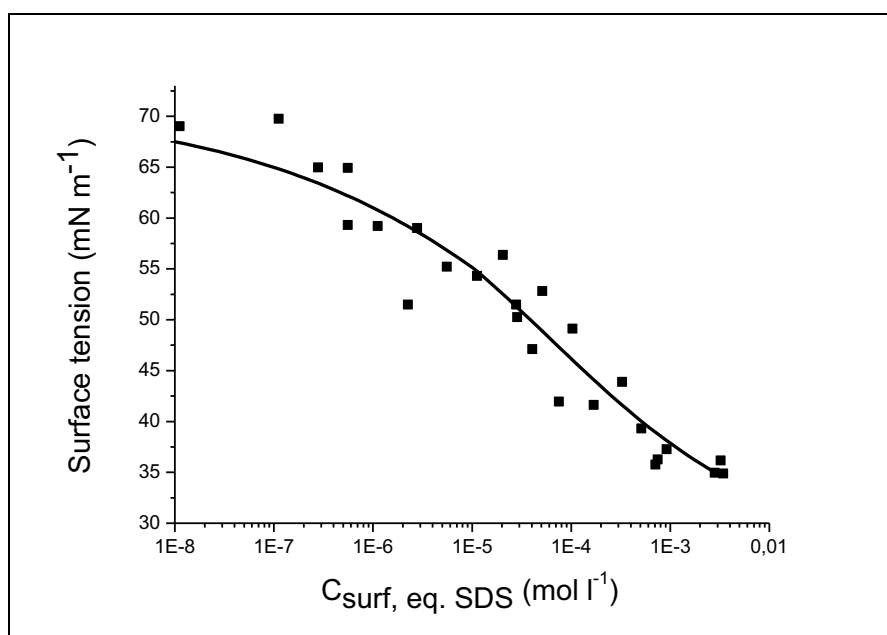


Figure 52 : Variation de la tension de surface de lixiviats de sol en fonction de la concentration en surfactants anioniques (donnés en équivalents SDS) formés au cours de l'oxydation d'hydrocarbures par le persulfate.

En outre, les surfactants produits sont des espèces intermédiaires comme on peut le voir sur la Figure 53a. Les mesures ont été relevées pendant le traitement d'oxydation, après ajout d'oxydant. L'évolution de la concentration en surfactant suit la loi de vitesse de l'intermédiaire réactionnel, dont l'équation est :

$$[I]_t = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (43)$$

avec $[I]_t$, la concentration de l'intermédiaire formé (le surfactant) à l'instant t , $[A]_0$ la concentration initiale du précurseur de l'intermédiaire réactionnel, k_1 et k_2 les constantes de vitesse, respectivement de formation et de disparition de l'espèce intermédiaire. La modélisation des données expérimentales de la Figure 53a par l'Eq. 43 conduit aux constantes de vitesses suivantes :

$$k_1 = 0,83 \pm 0,71 \text{ h}^{-1} \text{ et } k_2 = 0,19 \pm 0,04 \text{ h}^{-1}$$

La durée de vie de l'espèce intermédiaire est de l'ordre de 3 h, et sa concentration varie dans la gamme 5×10^{-4} - 3×10^{-3} M pour une TS minimal autour de 35 mN m^{-1} , maintenu jusqu'à 7 h après injection, comme on peut le voir sur la Figure 53b. On peut donc s'attendre à un effet positif de cette production de surfactants sur la solubilisation des hydrocarbures.

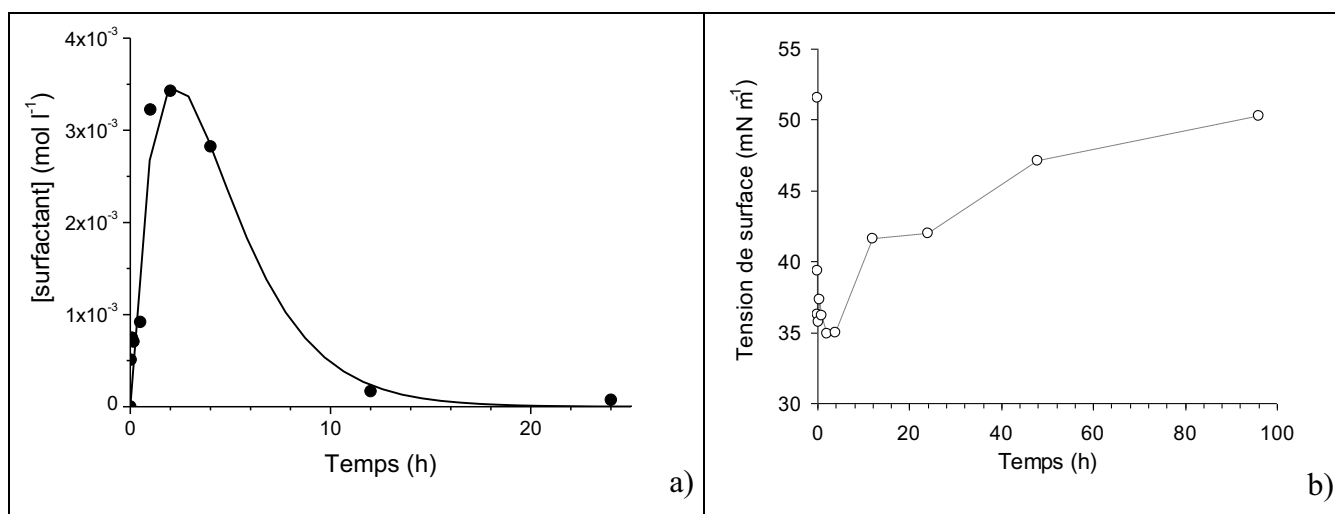


Figure 53 : Suivi cinétique de la concentration en surfactant et de la tension de surface des lixiviats d'oxydation du sol.

La Figure 54 présente la concentration des métaux dans les lixiviats de l'échantillon N3 pour les différents surfactants évalués lors du lavage du sol. On observe que le fer, l'aluminium et le manganèse sont les métaux les plus extraits, quel que soit le surfactant, mais à un degré moindre avec le TX100. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces métaux se trouvent stabilisés en suspension par la charge de surface de leurs oxydes, comme l'indique leur pcn : 5 pour la forme α -Al(OH)₃, 6,5 pour Fe₃O₄ et 7,2 pour la forme β -MnO₂ (Stumm, 1992). Dans le cas du TX100, peu de métaux sont extraits comme on peut le constater sur la Figure 54. Ceci proviendrait que TX100 ne possède pas de groupements fonctionnels (carboxylates, sulfonates, amide par exemple), lesquels interviennent dans la complexation des métaux, comme LB et SDS.

Par ailleurs, nous avons vu précédemment, avec les tests de lixiviations, que la MO soluble extrait peu les métaux (sauf le Cu en milieu alcalin). Par conséquent, elle serait moins à l'origine de la mobilisation des métaux, dans ce cas. Enfin, au vu des normes de rejet direct dans l'environnement, le fer peut poser problème puisque sa teneur, dans les lixiviats de LB et SDS, se trouve de 2 à 4 fois, respectivement, supérieures à sa valeur limite de rejet (5 mg l⁻¹) (cf. annexe 21).

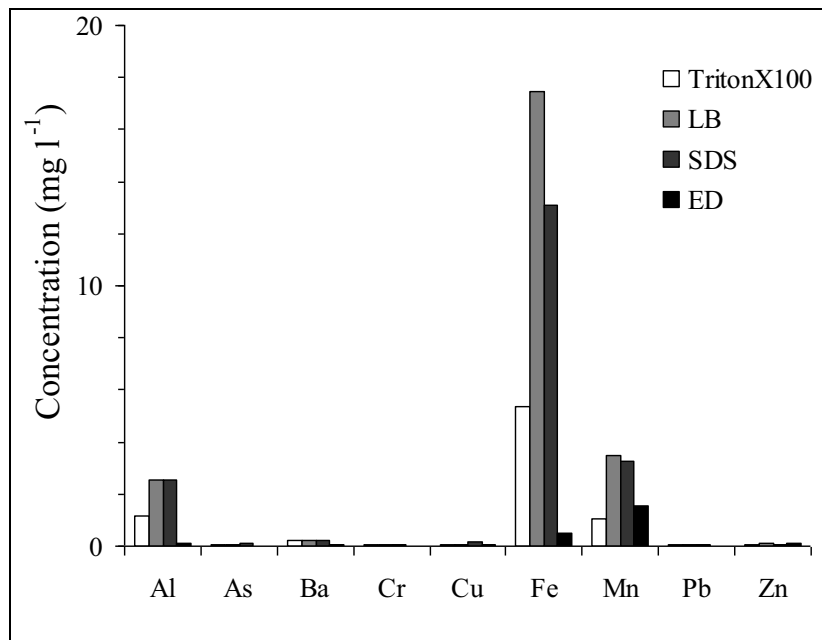


Figure 54 : Concentration des métaux présents dans les lixiviats de sol N3.

L'effet de la nature du surfactant sur la mobilisation des TPH présents dans les lixiviats est montré sur la Figure 55. On observe que TX100 à 2 % en masse, est celui qui extrait le plus de TPH (27 g l^{-1} dans le lixiviat) avec un rendement d'extraction de 94,7 %. LB et SDS extraient respectivement 0,73 (2,6 %) et 1,18 g (4 %) de TPH par litre. Bien que très efficace, le surfactant TX100 est cependant toxique et néfaste pour le milieu naturel, contrairement au surfactant LB. (Talmage, 1994; Holmberg et al., 2002).

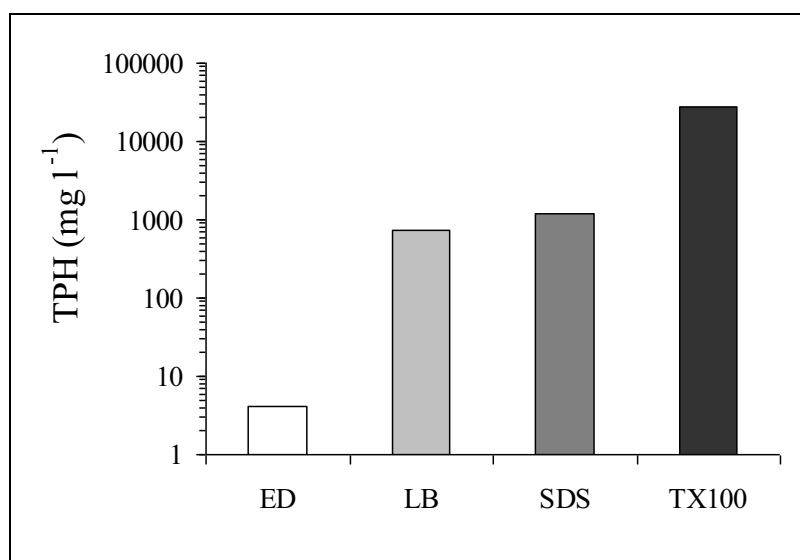


Figure 55 : Concentration des TPH présents dans les lixiviats du sol N3. $[\text{TPH}]_0 = 285 \text{ g kg}^{-1}$; $m_{\text{sol}} = 10 \text{ g}$; rapport massique liquide/sol = 10; pH = 11 (excepté ED; pH = 7,3); $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 10 \text{ g l}^{-1}$. [Surfactant] = 2 %.

La Figure 56 présente les isothermes d'adsorption de LB et TX100 sur le sol N3 obtenues à partir des mesures de surfactant dans les lixiviats. On remarque une grande différence de quantité adsorbée entre TX100 (valeur maximale = $8 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$) et LB (valeur maximale = $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$). Dans les deux cas, on observe une chute de la quantité de surfactant adsorbée au delà d'une certaine quantité introduite. Dans le cas du TX100, la quantité adsorbée devient même quasi-nulle pour l'ajout le plus important en concentration. On décrit ce comportement par les étapes suivantes : 1) adsorption de surfactant sur la surface des hydrocarbures non solubilisés, lesquels sont en interaction avec le sol, 2) au delà d'une certaine densité d'adsorption, on obtient une solubilisation des gouttelettes d'hydrocarbures par le surfactant sous forme d'émulsions. La différence, observée aux Figure 55 et 54, de comportements entre LB et TX100 s'explique par leur différence structurale. En effet, le surfactant TX100 présente une queue hydrophobe branchée et aromatique qui s'insère mieux

dans les bulles d'hydrocarbures et une large tête hydrophile, laquelle favorise la mise en solution de ces mêmes hydrocarbures.

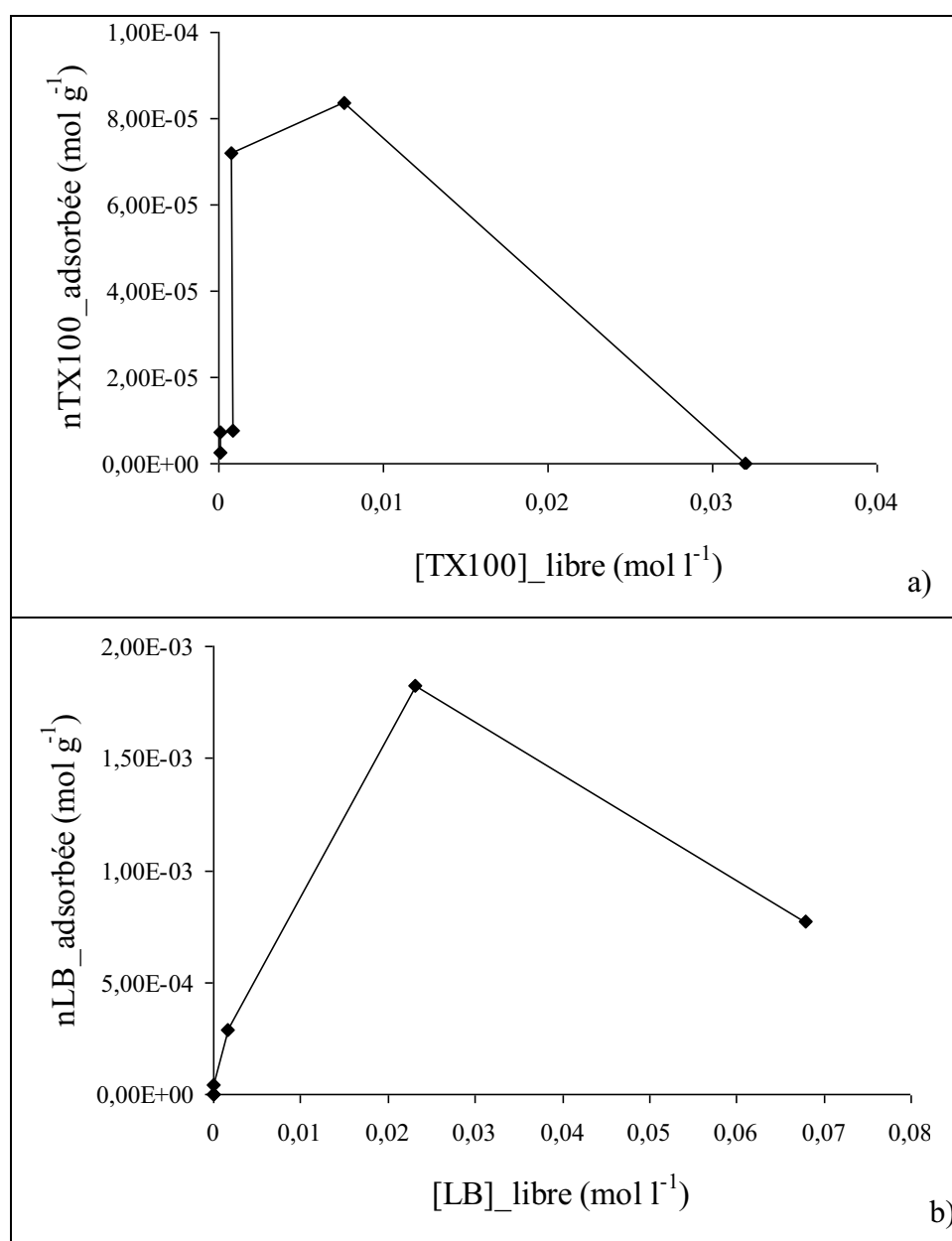


Figure 56 : Quantité molaire adsorbée de TX100 (a) et de LB (b) par g de sol N3 en fonction de leur concentration à l'équilibre. $[TPH]_0 = 285 \text{ g kg}^{-1}$; $m_{sol} = 10 \text{ g}$; rapport massique liquide/sol= 10; pH = 11; $[Na_2CO_3] = 10 \text{ g l}^{-1}$.

La Figure 57 présente les mesures de TPH effectuées sur les lixiviats du sol N3, lavé avec TX100 et LB à différentes concentrations. On observe que plus la concentration du surfactant augmente, meilleure est la solubilisation des TPH. Car en effet, une fois que la CMC est atteinte ($CMC_{TX100} = 0,01 \%$ et $CMC_{LB} = 4,8 \times 10^{-4} \%$), la solubilisation des TPH croît avec la taille et le nombre des micelles formées (Holmberg et al., 2002). Par ailleurs, Schaerlaekens et al. (2000) et Zhong et al. (2003) ont montré que la solubilisation du TCE croît linéairement avec la concentration (dans la gamme de 1 à 8 %) des surfactants SDS et Tween 80 (Monooléate de sorbitane polyoxyéthylène, surfactant neutre). Toutefois, dans notre cas, on constate que la solubilisation des TPH dans le cas de LB et TX100 est non linéaire. En utilisant LB, on atteint une valeur constante et stable autour de 800 mg l^{-1} de TPH extrait (cela représente 0,56 % des TPH présents dans le sol) traduisant une capacité solubilisante limitée. En revanche, avec TX100, on n'obtient pas de palier de saturation. Le graphique de la Figure 57 s'explique par la Figure 56. On constate que, tandis que TX100 s'adsorbe peu parce qu'il dissout efficacement les gouttelettes de TPH, LB s'adsorbe beaucoup plus et peine à dissoudre les TPH. Cela traduit, 1) une différence en terme d'aptitude à re-solubiliser les surfactants adsorbés (dû à la différence de la tête polaire qui interagit avec l'eau) et 2) une meilleure capacité de la queue hydrophobe du TX100 à solubiliser ou émulsionner les TPH.

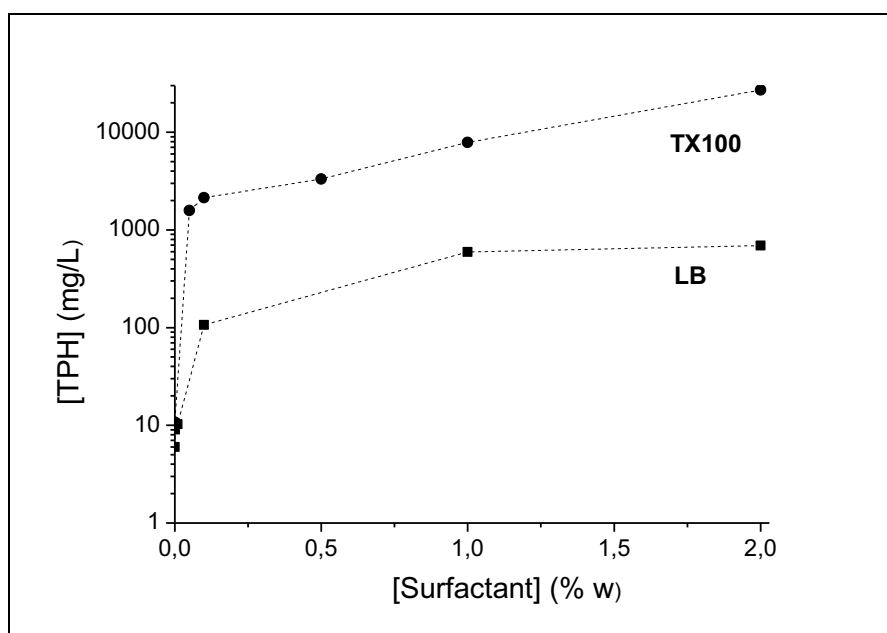


Figure 57 : Concentration en TPH des lixiviats du sol N3 lavé par les surfactants TX100 (●) et LB (■) à différentes concentrations. $m_{\text{sol}} = 10 \text{ g}$; $V_{\text{solution}} = 100 \text{ ml}$; $\text{pH} = 11$.

4.4. Conclusion

Les objectifs de l'étude menée au laboratoire furent d'évaluer (i) le potentiel de lixiviation du sol d'Hunedoara dans des conditions acide et neutre en réalisant des essais sur des échantillons de sol (E3) représentatif du site ainsi que sur un sol composite EC1, (ii) l'oxydation des hydrocarbures du sol N3 par le persulfate de sodium en milieu alcalin, le sol N3 ayant été choisi pour préparer les travaux de terrain à Hunedoara en Roumanie.

Les tests de lixiviation réalisés sur les échantillons E3 et EC1 selon les protocoles CEN /TS 14429 et CEN/TC 292 pr EN 15875 ont montré que seul E3 présentait un risque de drainage acide, le sol EC1 ayant présenté une capacité tampon en accord avec l'absence de contaminants métalliques et d'acidité dans les eaux de nappe souterraines. Par ailleurs, les études réalisées en 2012 sur l'eau souterraine ont mis en évidence de fortes teneurs en sulfate et manganèse au-delà des valeurs fixées pour les eaux souterraines en Roumanie.

L'oxydation du sol N3 d'Hunedoara contaminé par un résiduel de phase non aqueuse avec une solution basique (carbonate de sodium) de persulfate (oxydant lent) a permis 1) d'augmenter la perméabilité du sol à l'eau en fragmentant en plus petites molécules les hydrocarbures lourds, 2) de produire in-situ, par oxydation des hydrocarbures, un intermédiaire de réaction principalement de type anionique aux propriétés tensio-actives et caractérisé par la diminution de la TS en solution passant de 70 à 35 mN m⁻¹ et 3) de mieux solubiliser les hydrocarbures lourds visqueux et récalcitrants au lavage en milieu alcalin.

Nous avons observé une grande différence dans la capacité de la LB et du TX100 à extraire les hydrocarbures du sol en milieu alcalin, ce dernier améliorant grossièrement la mobilisation par un facteur 30. Par ailleurs, une grande différence de quantité de surfactant adsorbée sur le sol entre TX100 et LB est observée. Dans le cas du TX100, la quantité adsorbée devient quasi-nulle pour les fortes concentrations (2 %). On décrit ce comportement comme suit:

- 1) adsorption de surfactant sur la surface des hydrocarbures non solubilisés
- 2) solubilisation des gouttelettes d'hydrocarbures par le surfactant sous forme d'émulsions au delà d'une certaine densité d'adsorption.

Enfin, cette différence entre LB et TX100 est structurale. La chaîne ramifiée à caractère aromatique du TX100 s'accroche mieux dans la phase non aqueuse tandis que sa très longue tête polaire permet l'extraction de microgouttelettes en phase aqueuse.

5. Etude sur le terrain

Dans cette partie, nous présentons l'étude menée à l'échelle du terrain sur le site d'Hunedoara. Elle comprend une présentation du pilote, l'étude de traitement du sol et enfin une étude qui concerne d'abord la traitabilité des lixiviats d'oxydation puis le traitement des lixiviats de lavage avec le surfactant. Conformément aux résultats de l'étude au laboratoire, après préparation du sol, celui ci sera successivement traité par oxydation au persulfate en milieu alcalin puis par un lavage avec une solution de surfactant. Malgré la faible efficacité de la LB pour mobiliser les hydrocarbures lourds, nous l'avons tout de même sélectionnée pour réaliser cette étude sur le terrain à cause de son innocuité et de sa biodégradabilité élevée. Enfin, dans le cadre de notre approche RFRS, nous utiliserons à nouveau l'UF pour la gestion des lixiviats de lavage du sol afin de comparer ses performances avec celles obtenues sur le site de Solec Kujawski.

5.1. Préparation et mise en œuvre

Une campagne d'évaluation technologique a été réalisée pendant six semaines, à l'automne 2013, dans la zone de la STEP du site post-industriel d'Hunedoara. Afin de réaliser un bilan de matière et de mener les travaux dans une zone moins dangereuse, il a été choisi d'excaver le sol contaminé et de le placer dans une cellule située en périphérie de la STEP (cf. Figure 58). La cellule (dimensions $l \times L \times h$: $4,05 \times 1,1 \times 1,7 \text{ m}^3$) a été réalisée à partir d'un ancien canal Venturi. Les travaux d'excavation ont montré le confinement de la DNAPL par un horizon argileux dense situé à 1,2 m de profondeur et par les fondations des ouvrages. Des traces de déversement d'hydrocarbures depuis cette nappe ont été observées aux affleurements de trois canalisations débouchant sur les parois du décanteur le plus proche. Les travaux de préparation de la cellule réalisés par l'UTCB ont été menés comme suit :

- colmatage et imperméabilisation du canal Venturi avec du ciment de Portland,
- réalisation d'un drain menant à une canalisation en PVC (\varnothing : 32 cm) munie de regards, montée en T et disposée au fond du canal pour la récupération des lixiviats en surface à l'aide d'une pompe immergée,

- réalisation d'un filtre inversé d'environ 35 cm d'épaisseur composé de gravier de 2 cm, puis de gravier de 0,5 cm et enfin d'une géo-grille en polyéthylène haute densité (ouverture 0,5 mm).

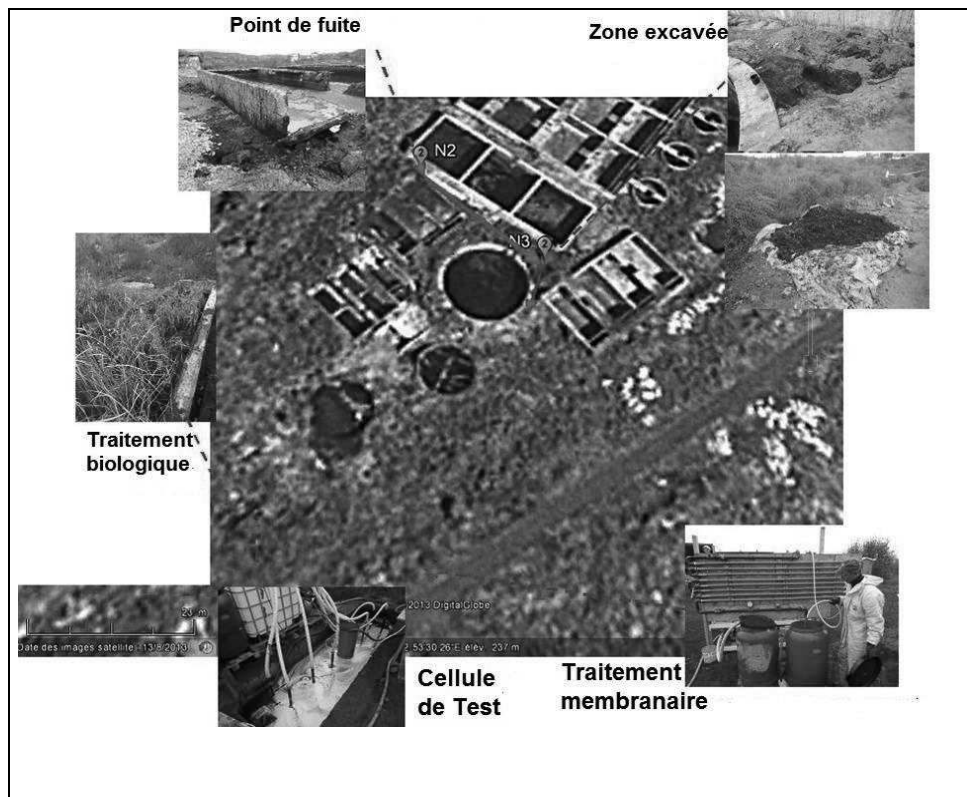


Figure 58 : Vue d'ensemble de la zone de travail (carte modifiée depuis Google Earth).

Les sols souillés excavés se situaient entre 0,2 et 1,2 m de profondeur. La lithologie des horizons de sol depuis la surface se compose comme suit : 1) 35 cm de graviers et sables, 2) 25 cm d'argiles et sables, 3) 45 cm d'argile fracturée, 4) 15 cm de roche calcaire fracturée, 5) stratum d'argile compacte. L'ensemble des matériaux souillés ont été disposés dans la cellule à l'exception des roches.

Les canalisations pour l'injection des solutions ont été réalisées à partir de tuyaux PVC-pression DN 40. Ceux-ci ont été perforés tout les 5 cm sur leur longueur, à raison de 4 trous pour une longueur donnée répartis autour de l'axe du tuyau. Les tuyaux ont été obturés à leurs extrémités avec un bouchon PVC-pression collé. Enfin, ils ont été enveloppés avec un film de géogrille pour éviter que le matériau à traiter ne rentre à l'intérieur. Les tuyaux d'injection ont été répartis comme suit :

- 2 tuyaux horizontaux de 4 m de long disposés successivement au cours du remplissage à 30 et à 60 cm de la surface de la couche drainante,

- 6 puits verticaux insérés à la masse le long de l'axe principal de la cellule dans l'épaisseur du matériau à traiter.

Enfin, les tuyaux PVC ont été connectés à du tuyau annelé flexible via des colliers de serrage. Les étapes de préparation de la cellule sont décrites en images sur la Figure 59.

Le sol souillé excavé a d'abord été disposé sur une bâche plastique avant d'en introduire 4 m³ dans la cellule. La cavité creusée dans le sol a été vidangée de sa phase liquide (Figure 59) afin de ne travailler que sur le résiduel de contamination.

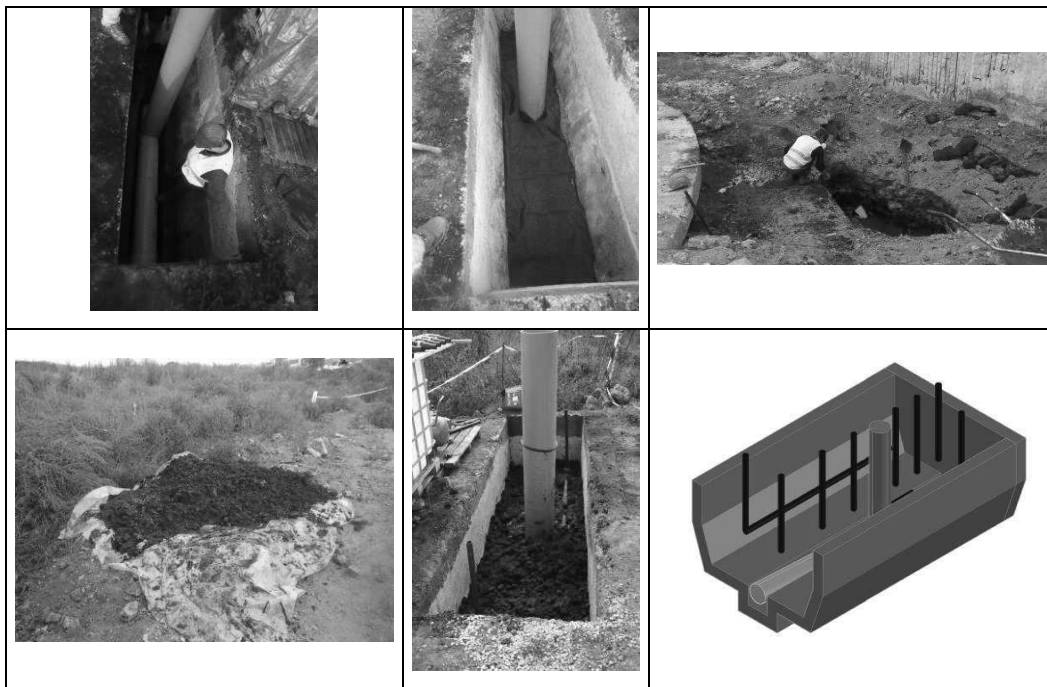


Figure 59 : Images de la préparation de la cellule de travail.

- *Etape d'oxydation :*

La première partie du traitement a consisté à oxyder le résiduel de NAPL visqueux pour améliorer la porosité du sol. Cent kg de persulfate de sodium, activé par 150 kg de carbonate de sodium, ont été introduits dans 1,865 m³ d'eau sur une durée de 20 jours. Pendant cette période, la solution oxydante a été réajustée en réactifs et re-circulée dans le milieu par le biais d'injections en surface et par les puits. Au cours de cette étape, le pH, la concentration en persulfate, la DCO et la concentration en surfactant anionique (donnée en équivalent SDS) générée par oxydation des TPH ont été suivis. A la fin de cette partie, la cellule a été complètement vidangée avec la pompe immergée et environ 400 l de solution marron-orangée ont été récupérés, constituant le lixiviat d'oxydation.

- *Etape de lavage avec LB :*

La deuxième partie du traitement a consisté à laver le sol pendant une durée de 5 jours avec une solution de surfactant LB à 2 %. La solution a été injectée depuis la surface et par le biais des puits d'injection. Au cours de cette étape, 80 kg de LB, 22 kg de Na_2CO_3 , pour maintenir le pH à 10 et 1,2 m³ d'eau ont été utilisés. Les lixiviats ont été traités par UF (membranes Koch, seuil de coupure égal à 100 kDa) et les perméats réutilisés pour le lavage du matériau.

- *Etape de rinçage avec du perméat et de l'eau*

La dernière partie du traitement a consisté à rincer le sol pour éliminer le surfactant et arrêter la mobilisation des hydrocarbures. Au cours de cette étape de 3 jours, 2,7 m³ de perméat d'UF et 300 l d'eau ont été injectés dans la cellule. Lors de cette étape, le pH des lixiviats a été ramené de 10 à 7-8, pour arrêter la mobilisation des TPH et de la DCO (cf. Figure 51), en utilisant 1,5 l d'acide sulfurique concentré (98 %). Les valeurs de pH, DCO, TPH et concentration des surfactants ont été systématiquement mesurées dans les lixiviats tout au long du traitement.

Les prélèvements des échantillons de sol (échantillons mélangés sur toute la profondeur du sol) ont été effectués, à l'aide d'une tarière, au cours du traitement, en divers endroits de la cellule : Cinq échantillons ont été prélevés avant le traitement, cinq après l'étape d'oxydation et quatre à la fin du traitement. Le sol prélevé a été placé immédiatement dans un large récipient en verre, homogénéisé rapidement avec une truelle et introduit dans un flacon en verre à col large hermétiquement fermé (cf. annexe 22). Les paramètres COT, TPH, HAP, BTEX, indice phénol ont été mesurés sur les échantillons prélevés. Ces valeurs, avant traitement, sont regroupées dans le Tableau 17.

| Paramètres | HAP-totaux (mg kg ⁻¹) | TPH C10-40 (mg kg ⁻¹) | BTEX (mg kg ⁻¹) | COT (%) | Indice phénol (mg kg ⁻¹) |
|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------|---|
| Moyenne ± dév. std. | 15610 ± 3104 | 75900 ± 9777 | 571 ± 166 | 17,5 ± 1,4 | 155 ± 6 |

Tableau 17 : Concentration des composés organiques mesurée dans les différents échantillons de sols avant traitement.

5.2. Suivi du traitement du sol

5.2.1. Etape d'oxydation

La Figure 60 présente l'évolution de la consommation en persulfate en fonction de la quantité introduite cumulée. On observe immédiatement deux régimes (A et B) dont la vitesse dépend du pH du milieu, et qui démontre l'activation en milieu alcalin. En effet, cette observation est bien corrélée au changement de pH à partir des 45 kg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ introduits. Au delà, le sol ne tamponne plus les solutions injectées et le pH s'élève à 10, tamponné par le couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{pK}_a = 10,3$). En outre, l'activation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ est plus efficace et plus rapide à $\text{pH} \geq 10$, ce qui par conséquent, expliquerait sa rapide consommation dans la deuxième partie du graphe.

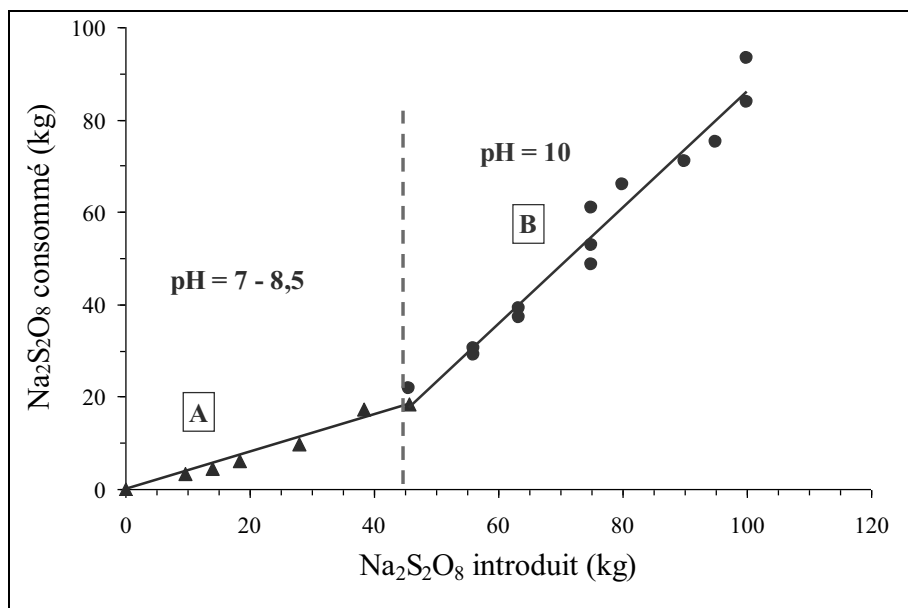


Figure 60 : Masse cumulée de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ consommé en fonction de la masse introduite.

Le Tableau 18 regroupe les valeurs de pH et de DCO pour les deux régimes A et B des lixiviats prélevés journalièrement après une nuit de contact.

| Groupe A | | Groupe B | |
|---|------|---|----------------------------------|
| Valeurs de DCO (mg l ⁻¹) | pH | Valeurs de DCO (mg l ⁻¹) | pH |
| 1110 | 7,23 | 1720 | 10,1 |
| 1800 | 8,2 | 1517,5 | 10,03 |
| 1580 | 6,8 | 2040 | 10,2 |
| 1300 | 7,51 | 1830 | 9,98 |
| 1350 | 8,3 | 2537,5 | 10,14 |
| 1235 | 8,6 | 2075 | 10,21 |
| | | 2552 | 10,18 |
| Moyenne ± dév. std | 7,8 | 1396 ± 251 mg l ⁻¹ | 2039 ± 394 mg l ⁻¹ |

Tableau 18 : Valeurs de DCO des lixiviats prélevés journalièrement après une nuit de contact.

L'analyse de la variance (ANOVA) indique que les deux séries de valeurs sont statistiquement différentes avec un indice de confiance de 95 %. La Figure 61 présente diverses tentatives de corrélation entre les grandeurs mesurées et la DCO. Sur la Figure 51, on a observé une corrélation entre la DCO et le pH du fait de la solubilisation de certains composés, comme les dérivés phénoliques, en milieu alcalin. Toutefois, l'évolution de la DCO des lixiviats en fonction de leur pH présente ici une corrélation beaucoup moins nette (Figure 61a), mais confirmée cependant par l'ANOVA. On observe également une légère corrélation entre la vitesse de consommation du persulfate moyennée sur une journée et la DCO des lixiviats (Figure 61b).

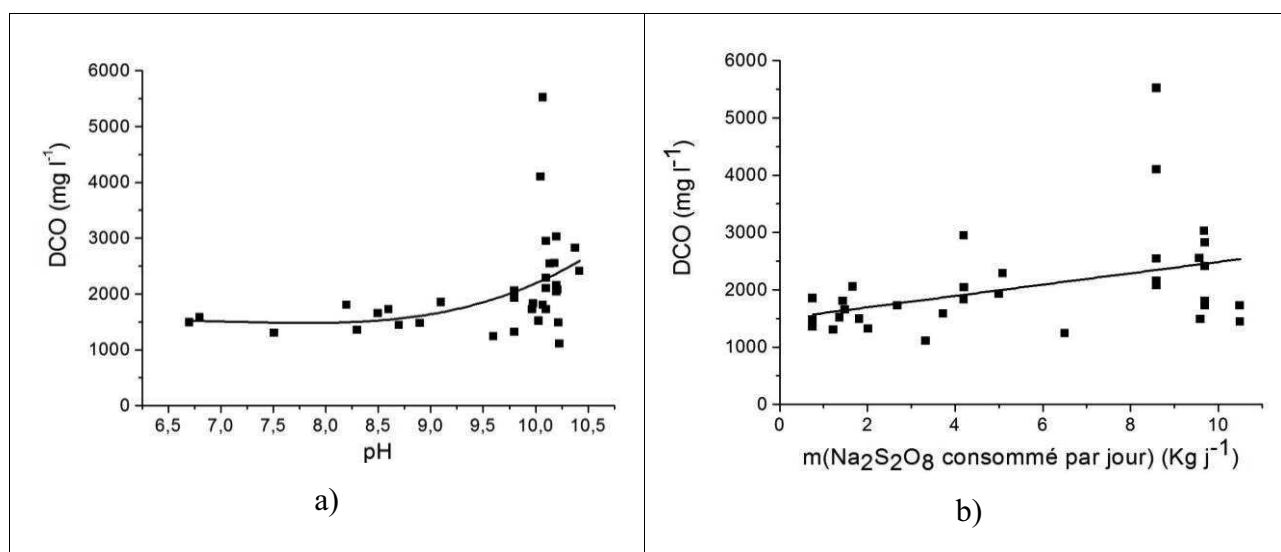


Figure 61 : Suivi de la DCO en fonction du pH et de la masse de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ consommée journalièrement.

Des mesures de TPH solubles sur quelques échantillons d'effluents d'oxydation ont permis d'évaluer à environ 8 g (20 mg l^{-1}) la quantité de cette fraction d'hydrocarbures non oxydés solubilisés dans ces lixiviats sachant que la quantité totale de TPH était de 304 kg. Or, les mesures de TPH se limitent aux hydrocarbures non oxygénés entre C10 et C40 (Analyse CPG-FID). Par ailleurs, par exemple, minéraliser 1 g de décane nécessite 3,2 g d' O_2 (0,1 mol), tandis qu'un gramme de phénol nécessite 1,6 g d' O_2 (0,05 mol). Alors qu'on mesure une DCO de 2100 mg l^{-1} dans le lixiviat d'oxydation, sa concentration en TPH n'est que de 20 mg l^{-1} . De même, la concentration des hydrocarbures partiellement oxydés, lesquelles ont des propriétés surfactantes, dans ces lixiviats récupérés le matin, est d'environ 50 mg l^{-1} . Sachant que la minéralisation d'1 g de décane (respectivement de phénol) nécessite 3,2 g d' O_2 (respectivement 1,6 g), on en déduit que la majeure partie ($\sim 92 \%$) des composés oxydables sont des hydrocarbures de petites tailles et en supposant que les matières minérales en suspension ne sont pas oxydables. Toutefois, lors de cette étape d'oxydation, 50 l d'hydrocarbures flottants ont été séparés par écrémage depuis la surface de la cellule, ce qui représente environ 15 kg de TPH (cf. Figure 62).

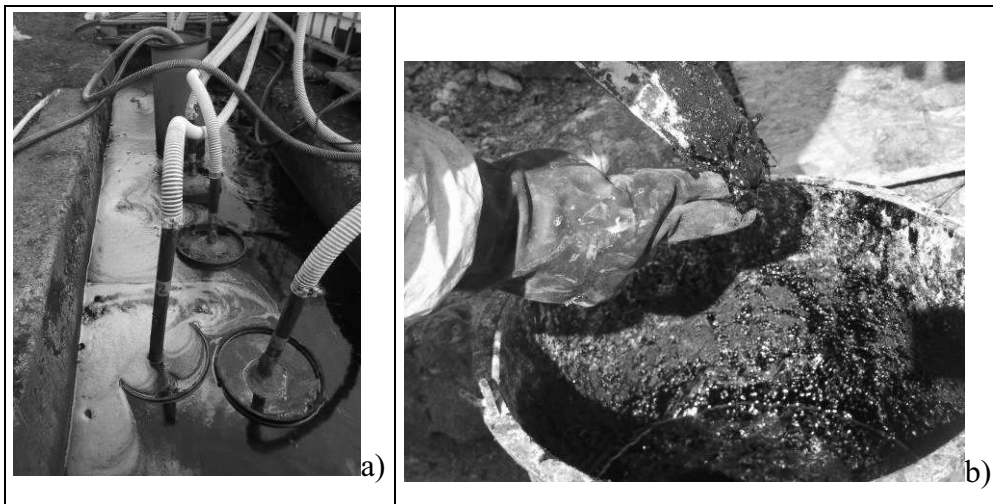


Figure 62 : Photos correspondant au traitement d'oxydation effectué sur le site d'Hunédoara.

Par ailleurs, au cours de l'oxydation, nous avons eu une émulsification d'air, d'eau et d'hydrocarbures probablement stabilisée par le surfactant produit conduisant à une mousse en surface de la cellule (Figure 62a). En effet, le lendemain, nous avons observé une séparation des phases avec un surnageant aqueux contenant des hydrocarbures plutôt dissous, et un culot de goudrons denses (Figure 62b). Le surfactant produit au cours de l'oxydation a donc bien eu un effet sur l'extraction des hydrocarbures. On remarque aussi que les hydrocarbures sont mieux solubilisés (Figure 63a, phase d'oxydation) malgré l'abaissement de la concentration en surfactant produit (Figure 63b, phase d'oxydation). La force ionique très élevée (19,6 M) dans l'effluent pourrait doper les propriétés surfactantes et améliorer la solubilisation des hydrocarbures (Yang et al., 2005). L'étape d'oxydation permet ainsi de transformer ces mêmes hydrocarbures en composés solubles et ainsi d'améliorer la porosité du sol et la conductivité hydraulique de 35 %.

5.2.2. Etape de lavage avec LB

Pendant cette étape, nous avons suivi la concentration de LB et des TPH dans les lixiviats de sols selon les protocoles de dosage décrit en chapitre 1, § 3.2. Les résultats sont présentés sur la Figure 63. Bien que la concentration optimale de surfactant pour la solubilisation des TPH et leur récupération dans le lixiviats d'UF soit de 0,5 %, la concentration utilisée sur le terrain a été de 2 % pour tenir compte du temps court alloué à cette étape. On observe, sur la Figure 63, une amélioration significative de la mobilisation des TPH durant cette étape. La concentration des hydrocarbures est augmentée par un facteur 10

due à la présence de surfactant. La concentration des TPH extraits en solution par le surfactant LB reste constante et égale à 800 mg l^{-1} tout au long de cette étape. Cette valeur est fixée par la capacité solubilisante de la solution à 2 %. La concentration constante des TPH s'explique par le régime cinétique exponentiel de l'extraction des hydrocarbures, sachant que dans nos conditions, nous avons travaillé dans la partie linéaire de ce régime (cf. chapitre 1, Figure 17). Au cours de ce lavage effectué avec 4 m^3 de solution de LB à 2 %, 4 kg de TPH ont été extraits. On a également observé une disparition modeste de 2,2 kg (2,8 %) de surfactant LB au cours du lavage du sol pollué.

Le lixiviat de rinçage du sol (pH 8) obtenu lors de la dernière partie du traitement contenait encore environ 800 mg l^{-1} de LB et 1200 mg l^{-1} de DCO. Le traitement de ce lixiviat par nanofiltration (NF) (cf. § 5.3.1.) permet d'atteindre une valeur de DCO $< 100 \text{ mg l}^{-1}$ et donc de rejeter les eaux traitées dans le milieu naturel.

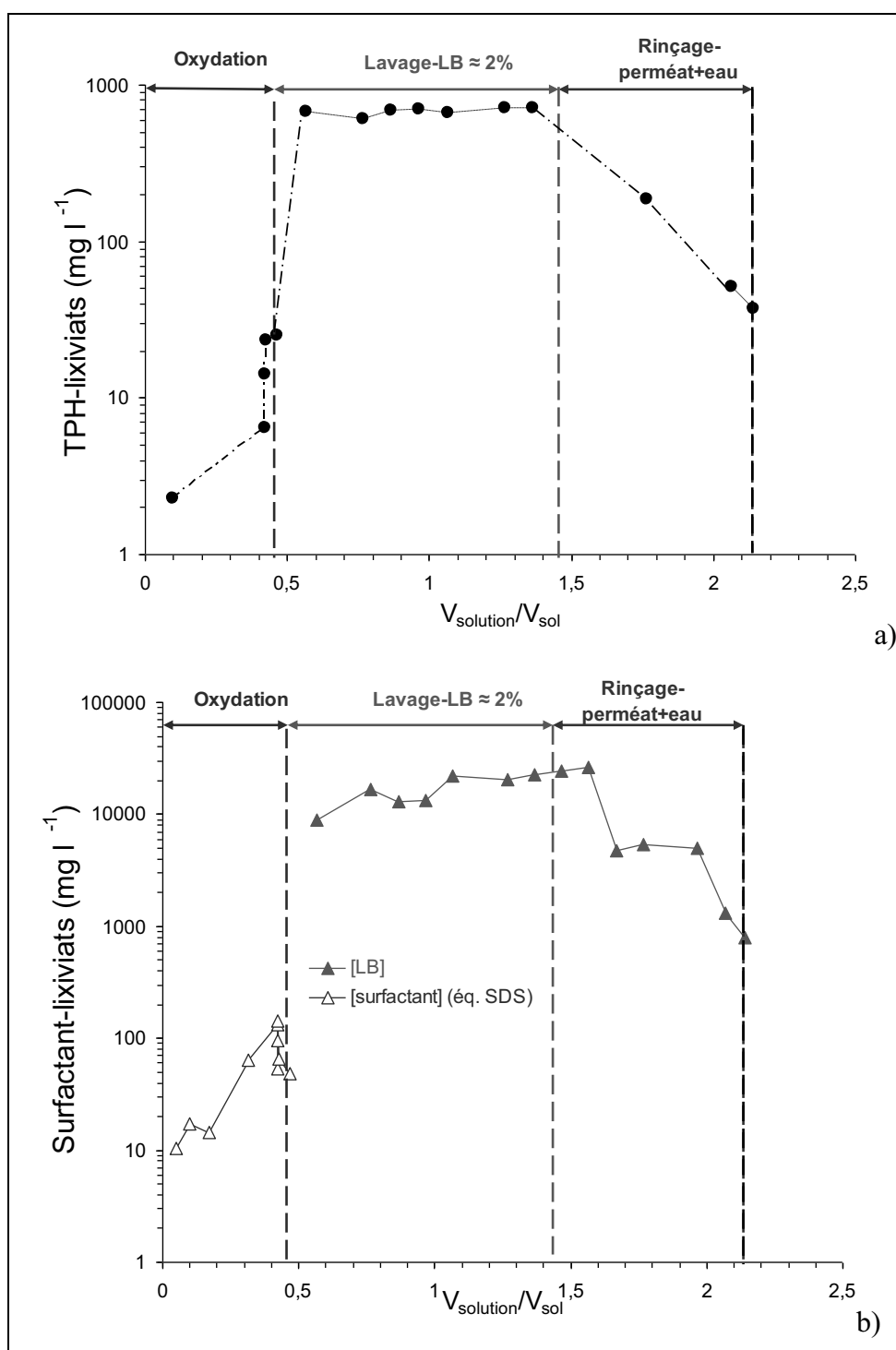


Figure 63 : Courbes représentant la concentration des TPH (a) et les concentrations de surfactants générés (SDS) et de LB (b) dans les lixiviats du sol traité.

5.2.3. Evaluation de la performance du traitement du matériau pollué

Les concentrations en TPH, HAP, BTEX ainsi que les pourcentages massiques en COT mesurés sur les échantillons de sols prélevés à la fin de chaque étape du traitement sont rassemblées sur la Figure 64. Les prélèvements de sol réalisés à la fin du traitement ont montré que les deux-tiers supérieurs du matériau déposé dans la cellule ont été beaucoup mieux traités que le dernier tiers, encore très chargé; ce qui met en évidence un problème de distribution des solutions dans la cellule.

Des taux d'élimination substantiels ont été obtenus à la fin du traitement : 62 % pour les TPH, 62 % pour les BTEX, 61 % pour le COT, mais seulement 8 % pour les HAP. Comme l'indique la Figure 64, hormis pour le cas des HAP, ces abattements importants sont le résultat du traitement d'oxydation. On observe une évolution assez similaire pour les TPH, les BTEX et le COT au cours du traitement et dont les valeurs finales correspondent grossièrement aux observations sur l'état du matériau lors des prélèvements finaux. Dans le cas de l'abattement du COT et des BTEX, grossièrement, deux-tiers des contaminants éliminés l'ont été au cours de l'étape d'oxydation. Dans le cas de l'abattement des TPH, plus de 98 % a eu lieu pendant le traitement d'oxydation. Finalement, les HAP, qui n'ont visiblement pas pu être oxydés dans ces conditions, ont été principalement éliminés au cours du traitement par lavage avec le surfactant.

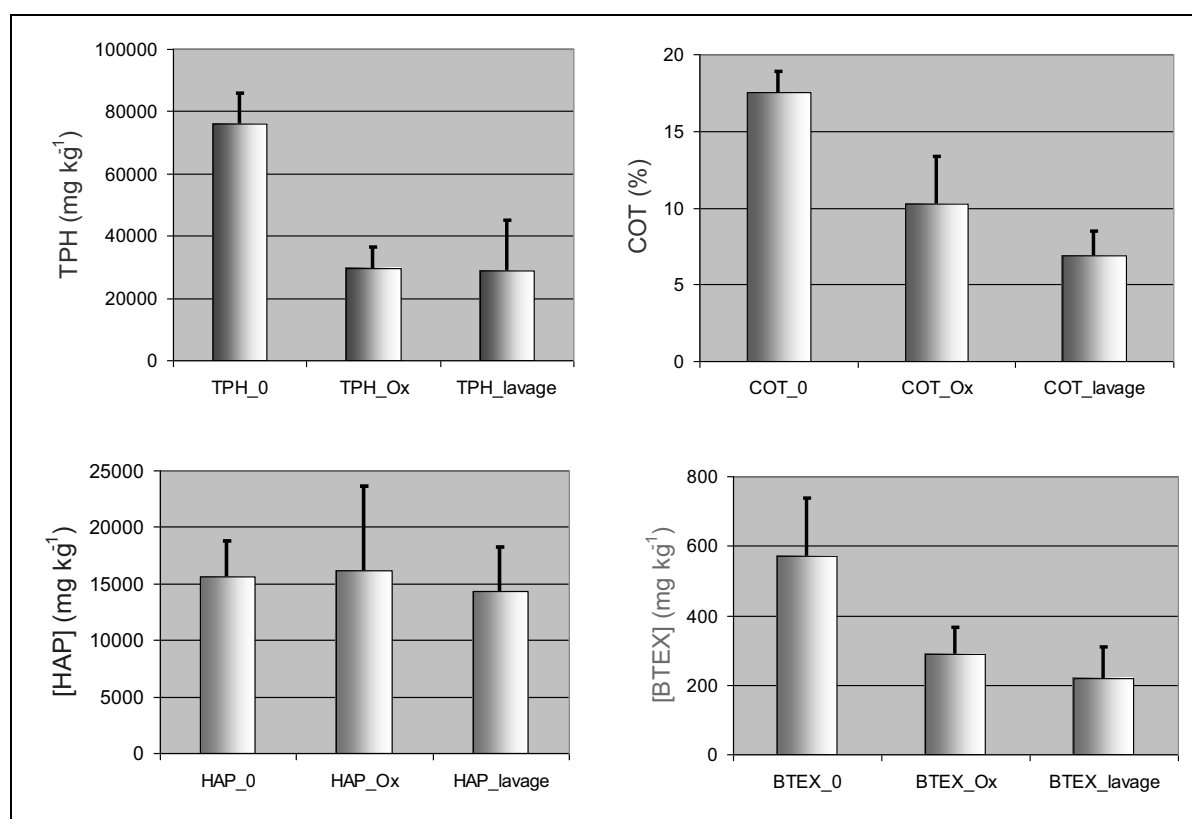


Figure 64 : Concentrations des TPH, HAP, BTEX et de COT dans les échantillons de sol à la fin chaque étape de traitement réalisé sur le site d'Hunédoara.

Plusieurs raisons pourraient être avancées pour expliquer les différences d'élimination flagrantes entre BTEX et HAP: des densités très différentes (supérieures et inférieures à celles de l'eau), des solubilités très différentes et des volatilités différentes.

Contrairement aux HAP, les BTEX possèdent des constantes de Henry élevées (679,6 et 48,9 Pa m³ mol⁻¹ respectivement pour les xylènes et le naphtalène, composés majoritaires dans le sol) et sont donc plus volatils. Ils présentent aussi des densités (0,86 et 1,15 kg l⁻¹ respectivement pour les xylènes et le naphtalène) et des comportements en présence d'eau différents. En outre, tout au long du traitement par oxydation, une forte remontée d'hydrocarbures flottants, mais de densités élevées, a été enlevée par écrémage de mousses formées à la surface de la cellule. Par ailleurs, on ne récupère que 5,5 mg de phénols et 75 mg de BTEX dans l'effluent d'oxydation (400 l). La forte salinité du milieu (≈ 120 g l⁻¹) réduit la solubilité des hydrocarbures et améliore leur extraction par flottation. On estime donc que les BTEX ont été majoritairement extraits dans les boues de flottation. Quant aux HAP, plus denses que l'eau, on suppose que leur faible extraction lors de l'étape d'oxydation pourrait être due à leur écoulement au fond de la cellule et un lavage non homogène (dû à une

mauvaise propagation de la solution loin des puits d'injection) dans la partie inférieure de la cellule. Ils sont restés insolubles ou peu solubles dans les conditions d'oxydation. De ce fait, si les HAP n'ont donc pas été oxydés, les surfactants générés seraient donc plutôt des surfactants carbonatés (Eq. 38) que des surfactants sulfonates. En effet, les radicaux carbonates possèdent un pouvoir oxydant plus faible et ils ne sont pas capables d'oxyder les HAP.

Les HAP et les BTEX, quoique appartenant à la même famille de composés aromatiques, ne possèdent pas les mêmes potentiels redox. Les BTEX sont plus difficilement oxydables ($E^{\circ}_{ox} = 2,72$ V/ESH pour le benzène) que les HAP ($E^{\circ}_{ox} = 1,97$ V/ESH pour le phénanthrène) conséquence de leur caractère plus aromatique. Le pouvoir oxydant des radicaux sulfates ($E^{\circ} = 2,6$ V/ESH), persulfates ($E^{\circ} = 2,12$ V/ESH) et hydroxyles ($E^{\circ} = 2,86$ V/ESH), potentiellement générés lors de l'activation du persulfate en milieu alcalin, est plus ou moins identique et donc plus à même d'oxyder les HAP. Toutefois, ces derniers ont été très peu affectés. Cela tient à une réduction du pouvoir oxydant de la solution dû au transfert de ce pouvoir du persulfate au radical carbonate, insuffisant pour les oxyder. De nombreuses études ont montré que l'oxydation des HAP dépend du mode d'activation de $Na_2S_2O_8$. D'après Liang et al. (2006), Huang et al. (2002), Waldemer et al. (2007) les radicaux carbonates et bicarbonates générés au cours de l'activation du persulfate en présence de ces radicaux conduisaient à des réactions lentes ou inexistantes. La vitesse de dégradation des HAP devenant par conséquent très faible en leur présence.

Les TPH (composés de 20 % de HAP seulement) ont été bien abattus. L'abattement s'est essentiellement déroulé lors de l'oxydation. En effet, lors du lavage du sol avec LB, une forte chute de la conductivité hydraulique du matériau traité a été observée (Figure 65). Nous avons observé une solidification très importante à la surface de la cellule, provenant de la migration des argiles contenues dans le matériau traité. Ces argiles ont aussi probablement colmaté de nombreux pores par colluvion.

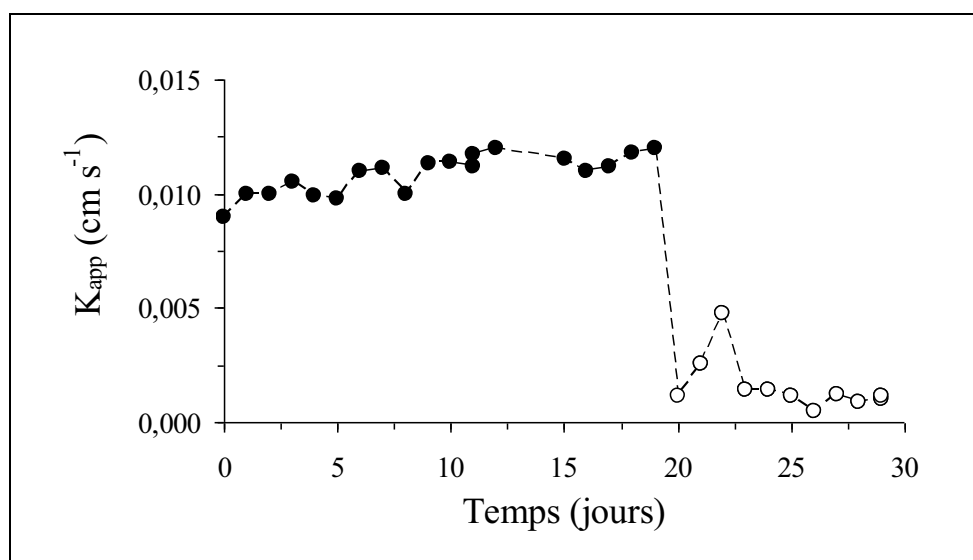


Figure 65 : Evolution de la conductivité hydraulique du sol dans la cellule au cours des étapes d'oxydation (●) et de lavage avec LB (○).

Globalement, plus de la moitié des TPH ont été extraits lors de ce traitement ce qui représente 188 ± 25 kg de TPH extrait pour 4 m^3 de sol renfermant initialement une masse de TPH de 304 ± 39 kg. $4 \pm 0,2$ kg de TPH ont par ailleurs été extraits en phase liquide, lors du lavage avec le surfactant LB. Les TPH ont donc été essentiellement oxydés et solubilisés sous forme de petites molécules plus hydrophiles. Le potentiel de mobilisation à l'eau réalisée au laboratoire sur 20 g du sol à la fin du traitement, a montré que 2,7 kg de TPH (2,3 % des restants) étaient encore potentiellement mobilisables par lixiviation. La biodégradabilité rapide et importante de la LB doit cependant réduire cette valeur dans des conditions réelles.

Les métaux ont également été suivis tout au long des étapes de traitement et leur concentration dans les différents échantillons collectés a été déterminée. Seuls le Mn et le Fe ont été en partie lixiviés : 71 (28 %) et 13,5 (37,5 %) kg de Fe et de Mn ont été extraits respectivement au cours du traitement, essentiellement sous forme colloïdale. L'extraction a eu lieu essentiellement lors de l'oxydation (98 et 91 % pour Fe et Mn, respectivement).

Lors de l'étape d'oxydation, les lixiviats du sol étaient de couleur rouge brune, ce qui atteste bien de la présence de Fe(III). Comme discuté précédemment (cf. § 4.3.2) les métaux Fe et Mn, en milieu alcalin, se trouveraient sous la forme de suspensions d'oxyhydroxydes tels que FeO(OH), Fe₂O₃, Fe₃O₄ et MnO(OH) sachant que leur pcn sont respectivement de 7,8, 8,5, 6,5 et 8,2 (Stumm, 1992). En outre, les mesures de taille volumique de ces suspensions (63,7 nm (20,2 %), 139,1 nm (19,4 %), 382,9 nm (60,4 %)) indiquent qu'elles se

présentent sous forme colloïdale et « particulaire » avec une tendance à l'agrégation ($\zeta = -15,5 \pm 3,8$ mV).

5.3. Traitement des effluents et récupération des matières actives

Les lixiviats du matériau contaminé obtenus lors de l'évaluation sur le site d'Hunedoara ont été récupérés et traités pour abattre au moins une partie des contaminants, et récupérer l'eau et les agents actifs (oxydant, surfactant). Dans ce qui suit, nous décrivons tout d'abord les techniques évaluées, puis les résultats obtenus.

5.3.1. Evaluation des différentes techniques séparatives

5.3.1.1. Traitement des effluents par NF

La NF a été évaluée pour le traitement des lixiviats d'oxydation de sol par le persulfate et les solutions de lavage du sol avec LB, traitées par UF (cf. § 5.3.2). L'objectif de cette étude est d'abattre la DCO, de récupérer l'oxydant et les surfactants produits pour les réutiliser. Deux lixiviats d'oxydation et deux autres solutions d'UF (solutions synthétiques de concentrat et perméat d'UF) ont été traités. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

- pH 8,5, 15 l, DCO 1395 mg l⁻¹ et salinité 116 g l⁻¹ (lixiviat d'oxydation),
- pH 10,1, 20 l, DCO 2130 mg l⁻¹ et salinité 120 g l⁻¹ (lixiviat d'oxydation),
- pH 10,1, 20 l, [LB] = 107,7 g l⁻¹ et DCO 57425 mg l⁻¹ (concentrat d'UF),
- pH 9, 20 l, [LB] = 0,55 g l⁻¹ et DCO 374 mg l⁻¹ (perméat d'UF).

Des membranes AFC40 de SC égal à 400 Da (commercialisées par PCI Membrane Systems) ont été utilisées. Ce sont des membranes composites asymétriques de géométrie tubulaire (diamètre interne égal à 1,4 cm). Elles offrent une surface filtrante de 0,027 m² par unité. Leurs limites maximales de pression et de température sont respectivement de 60 bar et 60 °C. La DCO, le pH, la conductivité ionique, les concentrations en intermédiaire de surfactant et en persulfate ont été mesurés dans les solutions d'alimentation et de perméat en fonction de la PTM.

Les essais de NF ont été conduits sur un pilote de filtration tangentielle présenté sur la Figure 66. La solution à filtrer a été placée dans un réservoir en acier inoxydable poli d'une capacité de 50 l et est mise en circulation dans le module de filtration grâce à une pompe

moineau Hélios. Un débit de recirculation de 480 l h^{-1} a été mesuré, qui donne lieu à une vitesse tangentielle dans les membranes égale à $0,9 \text{ m s}^{-1}$. Les mesures de filtration ont été menées entre 5 et 30 bar. Pour chaque PTM, le flux volumique du perméat a été mesuré par pesée. Pour chaque pression, un faible volume de perméat (20 ml) a été collecté après 30 min de filtration (temps estimé pour atteindre un régime stationnaire) pour en déterminer les différents paramètres physico-chimiques. Les températures ont été mesurées dans le bac d'alimentation grâce à un thermomètre et toutes les filtrations ont été réalisées à $20 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Le pH dans les filtrats de NF, tout au long de la filtration, en fonction de la PTM n'a pas été modifié.

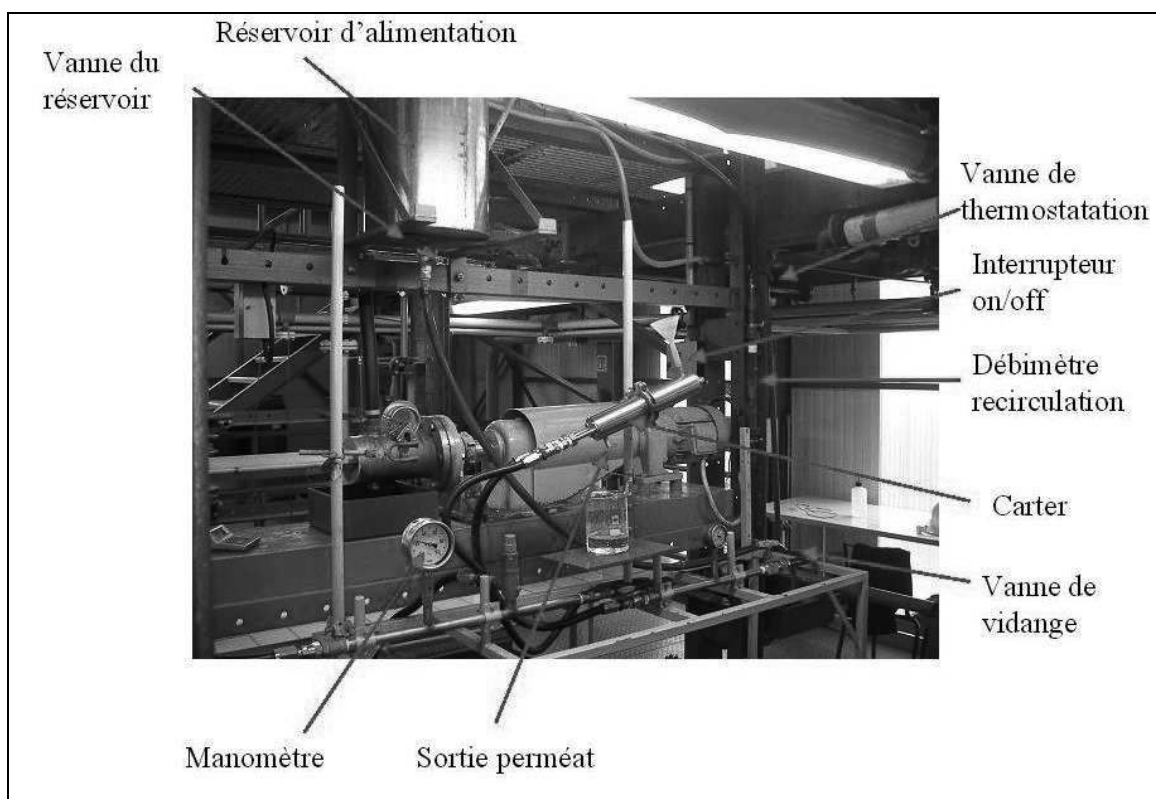


Figure 66 : Pilote de nanofiltration tangentielle.

5.3.1.2. Traitement par distillation

La distillation (DT) est un procédé de séparation de deux substances liquides. Ces substances peuvent être miscibles ou non. La DT est particulièrement intéressante pour concentrer des solutions ou suspensions, notamment dans le cas des solutions de salinité supérieure à 40 g l^{-1} . Elle permet de recueillir de l'eau déminéralisée, recyclable. Elle constitue l'un des outils essentiels au zéro-rejet liquide sur site.

Le traitement par distillation a été étudié sur le lixiviat d'oxydation du sol comme option possible, notamment sur des sites contaminés par des hydrocarbures dont les polluants peuvent être utilisés comme combustibles. Les objectifs de cette expérience sont doubles : d'une part, fournir un traitement des lixiviats d'oxydation qui permette la réutilisation ou le recyclage de l'effluent après traitement par abattement à minima de la DCO et de la salinité. D'autre part, concentrer ces lixiviats pour réduire leur volume. 20 l de lixiviat d'oxydation du sol à pH 10,1 ont été distillés dans un évaporateur semi-industriel à 80 °C sous une pression absolue de 0,5 bar. De la vapeur à 110 °C produite par une chaudière a été utilisée comme source chaude, tandis qu'un débit d'eau froide de 150 l h⁻¹ a été utilisé pour condenser les vapeurs produites dans l'évaporateur.

5.3.1.3. Adsorption sur charbon actif en poudre (CAP)

Les mécanismes d'adsorption tirent parti des affinités relatives d'un soluté avec la phase mobile dans laquelle il se trouve et une phase solide susceptible de le piéger. L'efficacité obtenue dans ce mode de traitement est souvent élevée. Néanmoins, cela dépend beaucoup des conditions physico-chimiques telles que le pH et la concentration du polluant (Perrich et al., 1981). Le CAP possède une très grande surface spécifique (1000 m² g⁻¹ en moyenne) ce qui lui permet de fixer efficacement la majorité des molécules organiques dans une solution peu chargée en MES et en hydrocarbures (Hassler et al., 1980). Sa mise en œuvre sur des lixiviats de sol issus de l'oxydation avec le persulfate a été menée à pH alcalin (10,1) et acide (1,1). Un rapport massique liquide/solide égal à 100 et un temps de contact de 1 minute ont été choisis sur la base de tests préliminaires. Le temps de 1 minute permet de conserver le persulfate et d'arriver à un premier équilibre sur l'abattement de la DCO. Le CAP a été séparé de la solution par filtration gravitaire sur papier Whatman n°4.

5.3.1.4. Sorption sur lit filtrant de roseaux (biofiltre)

Lors de nos travaux à Hunédoara, nous avons observé le peuplement par des roseaux d'un canal Venturi présentant des traces importantes d'une contamination par des goudrons de houille. Une vie aquatique larvaire s'était développée dans ce milieu, de pH égal à 9,1. Comme ces roseaux ont semblé adaptés à ce type de contamination et au pH alcalin de notre lixiviat d'oxydation, nous avons évalué sa capacité à traiter cet effluent. La surface du biofiltre était de 5 m². En aval du biofiltre, un bassin de recueil des eaux filtrées a été

aménagé en séparant le biofiltre par une barrière de briques et d'argile. Un drainage à partir de 3 tubes PVC perforés de trous de diamètre 40 mm et disposés à travers la barrière à une profondeur de 20 cm sous le niveau du tapis de roseaux. 400 l de l'effluent obtenu par vidange de la cellule après le traitement d'oxydation ont été re-circulé à travers le biofiltre en suivant les variations de DCO et de pH pendant une semaine. Le drainage des eaux filtrées était d'environ 180 l j^{-1} et les eaux filtrées ont été régulièrement remontée sur le biofiltre. La fin des travaux a limité le temps d'étude du biofiltre. La couleur des eaux filtrées est restée rouge, signe que le fer contenu dans cet effluent n'a pas été capturé par le biofiltre. De plus, l'effluent d'oxydation est classé non biodégradable, puisque le rapport DBO_5/DCO est inférieur à 20 %.

5.3.1.5. Résultats et discussion

La Figure 67 présente les flux relatifs de perméat par rapport à l'eau pure (J_p/J_w) en fonction de la PTM, pour les quatre solutions traitées par NF. Les flux relatifs obtenus avec les lixiviats d'oxydation sont faibles (18 %), mais restent constants avec la PTM. Le traitement des solutions provenant de l'UF montre des flux relatifs beaucoup plus élevés : 60-70 % pour la nanofiltration des perméats, tandis que pour les concentrats il chute de 65 à 35 % au-delà de 15 bar sous l'effet d'une polarisation de concentration.

Cette différence de flux de perméat entre effluent d'oxydation et solutions d'UF s'explique par des teneurs bien moindres en métaux dans les solutions d'UF. En effet, c'est au cours de l'oxydation que l'on observe la principale mobilisation des métaux du sol ($[\text{Fe}]_{\text{tot}} + [\text{Mn}]_{\text{tot}} \approx 13,6 \text{ mg l}^{-1}$ nettement supérieure aux teneurs limites admissibles fournies par KOCH de $0,35 \text{ mg l}^{-1}$). Cela engendre un dépôt au niveau de la membrane et dans ses pores, ce qui diminue très fortement les flux à travers la membrane d'UF. Cette explication a été confortée par les observations réalisées lors du nettoyage des membranes sur le terrain : le débit initial des membranes a été retrouvé grâce à un lavage acide (pH 2, HNO_3), tandis qu'il a rechuté lors du lavage alcalin (pH 10) qui s'explique par une re-précipitation des métaux dans les membranes.

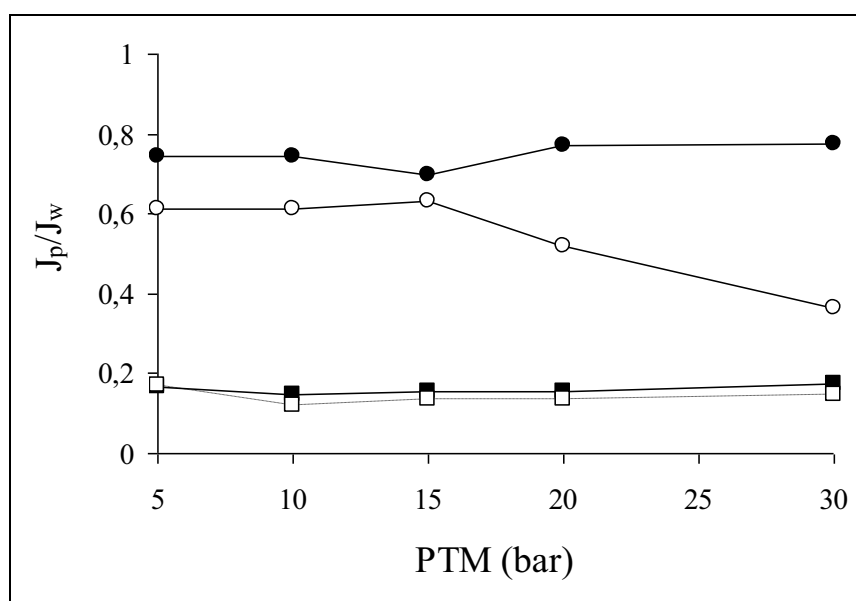


Figure 67 : Flux relatif des perméats de NF en fonction de la PTM : (●) Perméat d'UF à pH 9; (○) concentrat d'UF à pH 10,1; (■) effluent d'oxydation à pH 10,1; (□) effluent d'oxydation à pH 8,5.

Les résultats de rétention de la DCO en fonction de la PTM pour les lixiviats d'oxydation à pH 10,1 et 8,5 et les lixiviats de lavage provenant de l'UF sont présentés sur la Figure 68. On observe que la DCO est retenue de façon quasi-constante quel que soit la pression appliquée, sauf pour le lixiviat d'oxydation à pH 8,5, qui présente une allure inhabituelle. La NF permet d'abattre 98,9 et 97,2 % de la DCO, à 30 bar, respectivement sur le concentrat et le perméat d'UF. Ceci représente une DCO de 10,5 mg l⁻¹ dans le perméat obtenu par NF du perméat d'UF et 632 mg l⁻¹ dans le perméat obtenu par NF du concentrat d'UF. Il est donc permis de rejeter le perméat d'UF dans le milieu naturel après traitement par NF et un léger réajustement de pH.

La NF ne permet qu'un abattement modéré de la DCO (~ 54 % à 30 bar) dans les lixiviats d'oxydation à pH 10,1. Ce résultat confirme le constat que la DCO du lixiviat d'oxydation est essentiellement due à des petites molécules solubles avec une valeur encore ~ 1000 mg l⁻¹ dans les perméats. L'abattement du surfactant formé a également été suivi. On constate que globalement 50 % des surfactants présents dans les deux lixiviats du sol à pH 10,1 et 8,5 sont retenus (cf. annexe 24). Les surfactants sont essentiellement présents sous forme de monomères. Leur taille voisine du nm et leur masse moléculaire (< 250 Da) font qu'ils ne sont que partiellement retenus par les membranes de NF.

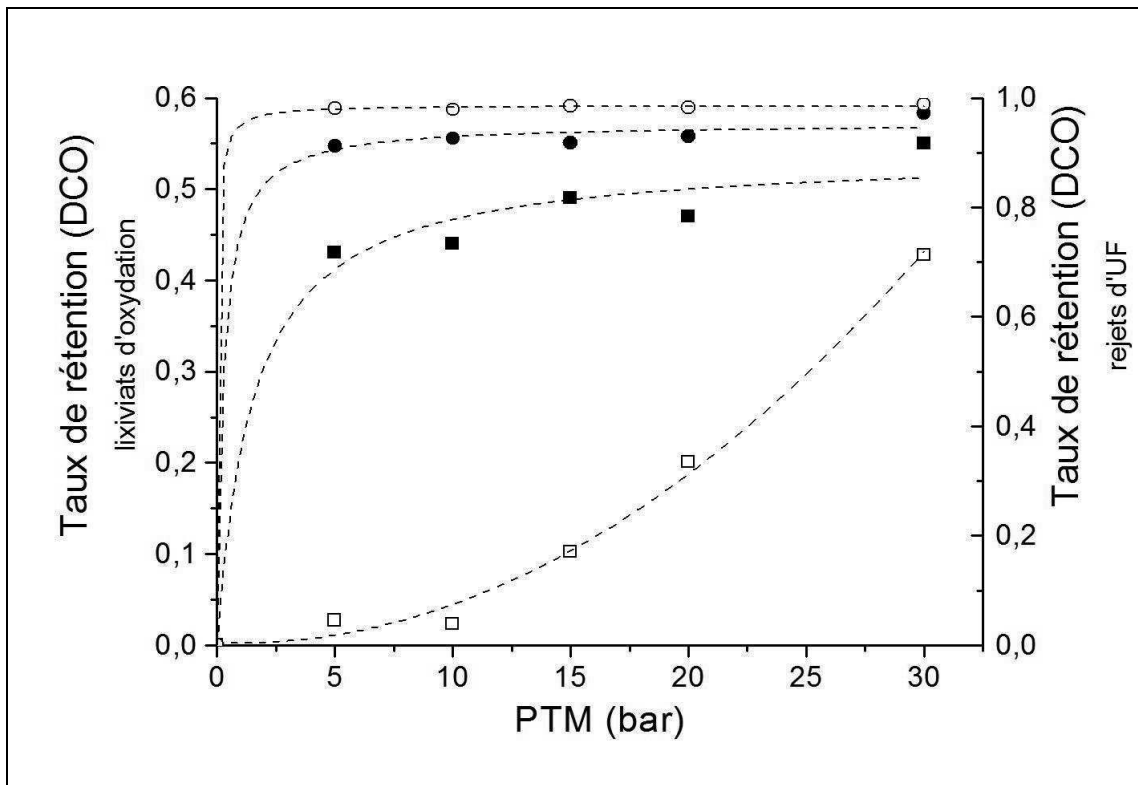


Figure 68 : Taux de rétention de la DCO en fonction de la PTM. (○) Solution de rétentat d'UF; (●) Solution de perméat d'UF; (■) effluent d'oxydation de sol à pH 10,1; (□) effluent d'oxydation à pH 8,5; $[DCO\text{-perméat UF}]_{\text{alim}} = 374 \text{ mg l}^{-1}$; $[DCO\text{-rétentat UF}]_{\text{alim}} = 57425 \text{ mg l}^{-1}$; $[DCO\text{-effluent oxydation, pH 10,1}]_{\text{alim}} = 2130 \text{ mg l}^{-1}$; $[DCO\text{-effluent oxydation, pH 8,5}]_{\text{alim}} = 1395 \text{ mg l}^{-1}$.

On peut constater, sur la Figure 69, que le persulfate initialement présent dans les deux lixiviats d'oxydation de sol à pH 10,1 et 8,5, respectivement à 0,1 et 0,126 M a été intégralement récupéré (97-100 %) dans les perméats de NF. On peut donc envisager la réutilisation du perméat obtenu pour poursuivre l'oxydation des hydrocarbures encore présents dans le sol contaminé grâce au persulfate récupéré. Toutefois, avec cette membrane de NF (AFC40), on devrait obtenir une rétention d'environ 50 % pour le persulfate de sodium. Cette valeur est obtenue en ne considérant que des effets stériques et en utilisant un rayon de pore de 0,5 nm et un rayon de Stokes de 0,19 nm pour $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Escoda et al., 2010). Par conséquent, cette faible rétention du persulfate de sodium peut être due à une détérioration de la couche active de la membrane.

De plus, un abattement de la salinité a été obtenu, respectivement de 21 (pH 8,5) et 50 % (10,1), à environ 30 bar, pour les deux lixiviats d'oxydation de sols. La salinité mesurée

représente en fait la masse de matière sèche obtenue à 105 °C, laquelle est composée à la fois de sels mais également de MES. Ces dernières induisent une très faible pression osmotique (PO) en accord avec les mesures ($PO < 5$ bars). Dans les lixiviats d'oxydation du sol argileux, nous avons une forte quantité de MES qui fut par conséquent fortement retenue par NF. Cela expliquerait donc ce fort taux de rétention dans ces conditions de forte "salinité" ($\sim 100 \text{ g l}^{-1}$).

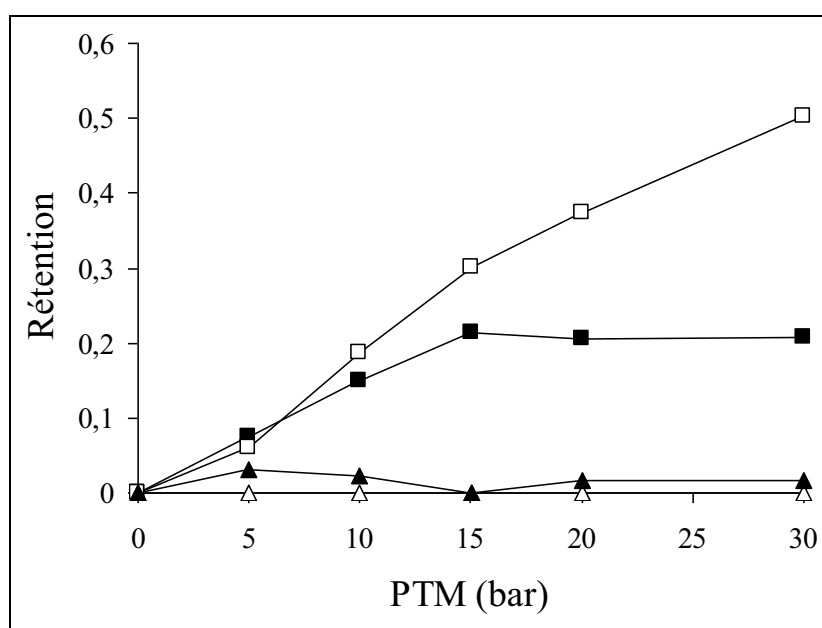


Figure 69 : Rétention de la salinité (■□) et du persulfate (Δ▲) en fonction de la PTM. (■▲ : solution d'oxydation à pH 8,5); (□Δ : solution d'oxydation à pH 10,1). Salinité (alimentation, effluent d'oxydation à pH 10,1) = 120 g l^{-1} ; Salinité (alimentation, effluent d'oxydation à pH 8,5) = 116 g l^{-1} .

La distillation a permis d'abattre 98 % de la DCO (33 mg l^{-1}), 100 % du persulfate et 99,8 % de la salinité ($0,3 \text{ g l}^{-1}$). Le pH de 10,1 a été mesuré à 7,2 dans le distillat. (cf. Figure 70). Cependant, la distillation est délicate à cause du moussage de la solution d'oxydation.

Le CAP a permis d'abattre 63 et 41 % de la DCO, respectivement dans les effluents d'oxydation à pH 1,1 et 10,1. Cela montre qu'environ 20 % des polluants ont des fonctions acides (acides carboxyliques, phénols) et sont moins solubles à pH très acide. Cependant les valeurs de DCO dans les filtrats de CAP sont 4,3 et 8,7 fois supérieures à la valeur limite de rejet environnemental de 100 mg l^{-1} . Le persulfate a été totalement récupéré au cours de ces essais de filtration sur CAP à condition que le temps de contact soit court (1 minute).

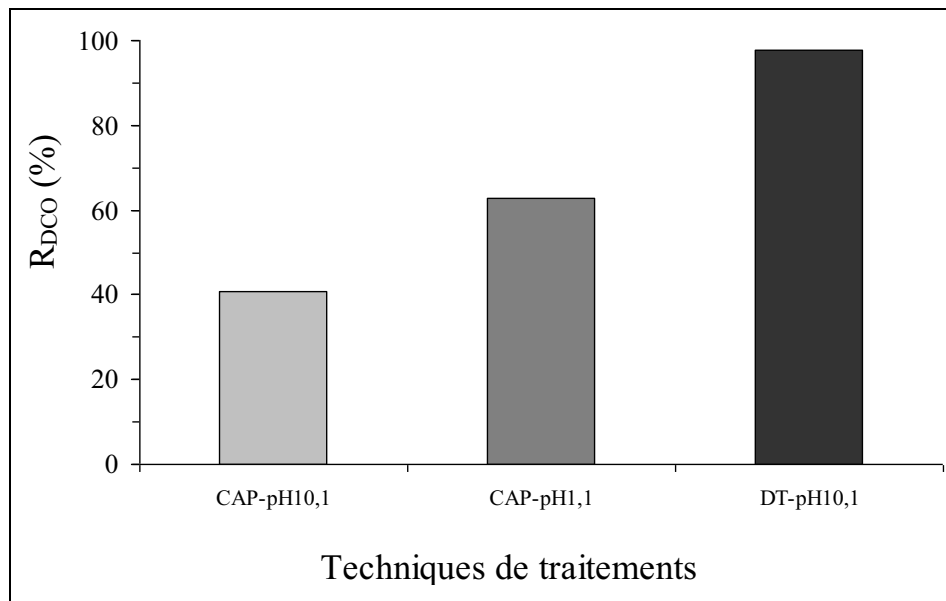


Figure 70 : Rétention de la DCO en fonction des techniques de traitements. Salinité (concentrat de distillation) = 125 g l^{-1} ; DCO (concentrat de distillation) = 1560 mg l^{-1} ; DCO (CAP-pH10,1) = 1480 mg l^{-1} ; DCO(CAP-pH1,1) = 1140 mg l^{-1} .

La DCO, initialement de 2500 mg l^{-1} , a été abattue à 64 % au bout d'une semaine de contact dans le biofiltre (cf. Figure 71). La décharge du lixiviat d'oxydation dans le biofiltre a été réalisée en deux jours, à raison de 200 l par jour. La rechute du taux d'abattement au deuxième jour est le résultat de cette deuxième décharge. Le pH initialement de 10,1 dans le lixiviat d'oxydation du sol a chuté à 9,1. On a observé deux régimes pour l'élimination de la DCO : tout d'abord une 'sorption rapide', suivie d'une élimination exponentielle. Plusieurs auteurs ont étudié la sorption de la DCO de divers effluents issus en grande partie de l'agriculture. Par exemple Mandi et al. (1996) ont obtenu des abattements ~ 62 % avec des roseaux communs (*Phragmites Australis*) avec un temps de contact variant de 1 à 4 h.

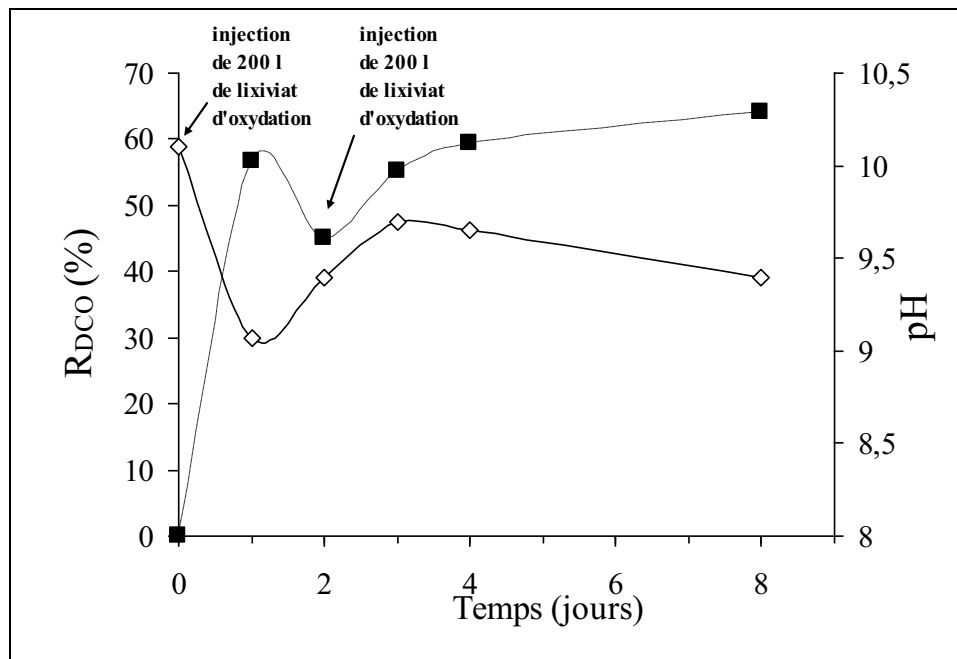


Figure 71 : Abattement de la DCO (■) et pH (◇) mesurés en sortie du biofiltre.

5.3.2. Suivi du traitement par UF

Les effluents pollués issus du lavage du sol avec le surfactant LB et de son rinçage à l'eau ont été traités par filtration sur des membranes en PES tubulaires KOCH. Le détail de la structure d'une membrane KOCH est présenté sur la Figure 72. Les valeurs maximales de pression admissibles à l'entrée et à la sortie sont respectivement de 5,5 et 1,5 bar. La température maximale de fonctionnement de ces membranes organique est de 54 °C. Les limites admissibles de pH sont comprises entre 2 et 12.

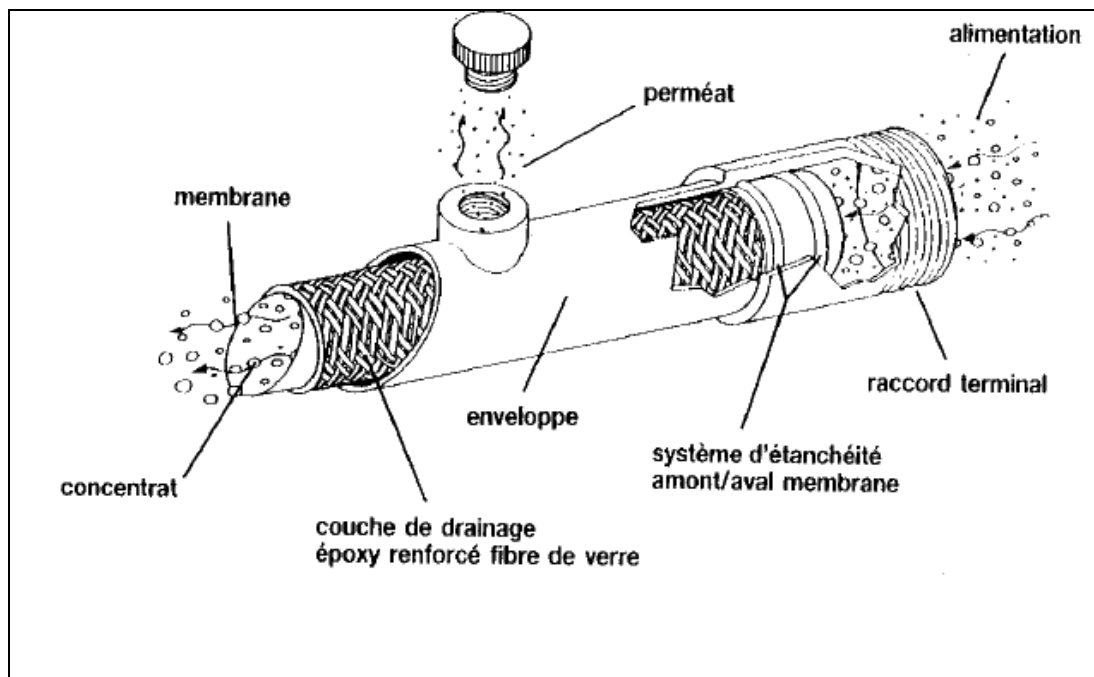


Figure 72 : Schéma du carter et de la membrane organique KOCH (PES).

La rétention des TPH (R_{TPH}) et de la DCO (R_{DCO}), ainsi que la transmission du surfactant LB (T_{LB}) ont été suivis tout au long du traitement par lavage du sol.

5.3.2.1. Unité d'ultrafiltration

Le module industriel utilisé, présenté sur la Figure 73, a été réalisé au laboratoire par nos soins, sur la base de celui loué auprès de KOCH (cf. chapitre 1, § 5.2.1). Son amélioration essentielle réside dans la forte réduction de poids (de 900 à moins de 250 kg), due à une large utilisation de matière plastique. L'empreinte au sol de l'équipement est de $2,2 \text{ m}^2$. Sa consommation énergétique est celle d'une pompe vide cave ($2,2 \text{ kWh}$) pour l'UF.

L'effluent liquide est amené dans les cuves par le biais d'une pompe d'alimentation (Calpeda A auto-amorçante, débit (Q) = $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $0,55 \text{ kWh}$). Au cours de ce transfert, il est pré-filtré au moyen de 2 cartouches de filtration en parallèle (SC : $100 \mu\text{m}$). La solution à traiter est introduite dans les bacs d'alimentation et mise en circulation grâce à une pompe (Ebara Matrix 2.2, $Q = 3,6\text{-}15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $2,2 \text{ kWh}$) disposée sur le châssis. Le refoulement de la pompe est relié à l'entrée des tubes contenant les membranes, par l'intermédiaire d'une vanne en amont. Un manomètre disposé entre l'entrée des membranes et la vanne amont permet de lire la pression à l'entrée (P_1), tandis que le second manomètre disposé après les membranes permet de lire la pression aval (P_2) (cf. chapitre 1, § 5.2.1).



Figure 73 : Pilote d'ultrafiltration.

5.3.2.2. Résultats et discussion

La perméabilité (P) de la membrane correspondant au traitement des lixiviats de sol obtenus après lavage par du surfactant ou de l'eau, est présentée à la Figure 74. On observe plusieurs phases au cours de la filtration de l'effluent liquide. Tout d'abord, on obtient une perméabilité de $1,23$ à $1,39 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ pour un volume filtré compris entre 0 et $2,4 \text{ m}^3$. Cette perméabilité assez faible, quasi-constant, correspond environ à la moitié de celle de l'eau. Il est le résultat d'une charge élevée en métaux (Fe ($6,5 \text{ mg l}^{-1}$), Mn ($0,25 \text{ mg l}^{-1}$), Al ($1,8 \text{ mg l}^{-1}$)) dans le lixiviat qui provient de leur libération au cours de l'étape d'oxydation et de la mise en suspension d'argiles au cours du lavage avec le surfactant. Entre $2,4$ et $2,7 \text{ m}^3$ de volume filtré, on observe une chute à partir d'un facteur de concentration égal à $16,8$. Cette évolution abrupte de la perméabilité pourrait être le résultat d'une évolution de la polarisation de concentration. Après une première décharge du concentrat, un deuxième cycle de filtration mené jusqu'à $3,2 \text{ m}^3$ de volume filtré montre des perméabilités variant de $1,77$ à $1,27 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. La valeur initiale de la perméabilité montre que le lixiviat est moins colmatant, mais on atteint très vite les valeurs correspondant à l'effluent initial. Après une deuxième décharge du concentrat, on ne traite que des solutions de rinçage du sol avec une perméabilité de l'ordre de $2-2,5 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, voisine de celle pour l'eau pure.

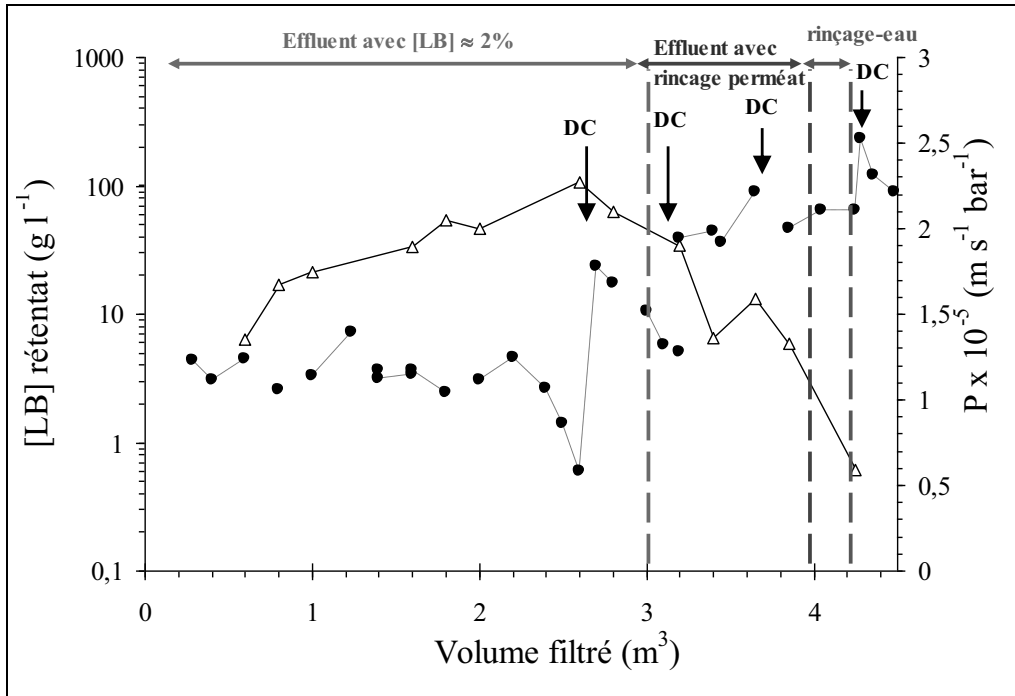


Figure 74 : Perméabilité de la membrane (●) et concentration du surfactant LB dans la solution traitée (rétenant) (Δ) en fonction du volume filtré. DC : décharge du concentrat.

La Figure 75 présente l'évolution de la rétention des TPH et de la transmission du surfactant LB en fonction de la concentration en surfactant dans la solution d'alimentation.

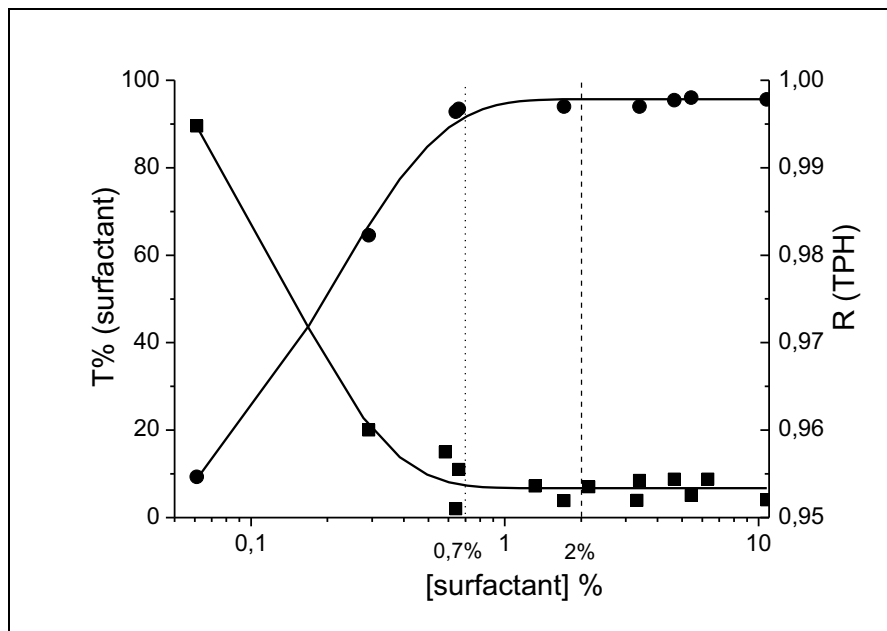


Figure 75 : Transmission du surfactant LB (■) et Rétention du TPH (R_{TPH}) (●) en fonction de la concentration de la LB dans la solution d'alimentation.

La rétention des TPH des lixiviats de sols est supérieure à 99,8 % pour une concentration du surfactant dans la solution d'alimentation supérieure à 0,7 %. Ce graphe est particulièrement important parce qu'il permet de comprendre le comportement des surfactants zwitterioniques, lesquels présentent de très faibles valeurs de CMC. En outre, il permet aussi d'optimiser la concentration en surfactant pour sa réutilisation à partir des filtrats. On en déduit qu'à partir de 0,7 %, la répartition entre micelles et émulsions et la distribution de tailles des agrégats en suspension n'évolue plus. En deçà, la rétention des TPH chute à 95,5 % tandis que la transmission du surfactant augmente abruptement jusqu'à 90 %. Dans ces conditions la récupération du surfactant dans le perméat est quasi-complète, mais au prix d'une rétention plus faible des TPH. Peu d'études discutent de la filtration de solutions micellaires en prenant en compte l'évolution de la concentration en surfactant. Majewska-Nowak et al. (2004, 2005, 2006 et 2008) ont étudié la filtration du SDS seul ou avec un colorant en fonction de divers paramètres, mais toujours en deçà de la CMC. Ils ont observé des transmissions élevées (70-80 %) liées à l'état monomère du surfactant. A très faible concentration, il a aussi été observé une transmission moindre du fait de l'adsorption d'une partie des solutés. Des transmissions élevées de l'ordre de 80 % ont été observées pour un surfactant non-ionique utilisé à une concentration inférieure à sa CMC lors de tests de remédiation sur un aquifère contaminé (Abdul et al., 1994). La filtration de plusieurs surfactants ioniques et neutres utilisés en SEAR (Surfactant Enhanced Aquifer Remediation) a été étudiée au delà de 10 g l^{-1} ($> \text{CMC}$) et une transmission inférieure ou égale à 10 % est généralement observée, laquelle diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration. Cette observation est compatible avec nos mesures sur cette gamme de concentrations. Les auteurs expliquent aussi que pour améliorer la récupération du surfactant en SEAR, on a l'habitude d'ajouter de l'isopropanol qui, à 5 %, permet une récupération quasi-intégrale du surfactant dans les filtrats en empêchant la formation de micelles. Cependant, cette pratique est critiquable tant sur les coûts que sur les risques liés à l'utilisation de ce produit.

Nos observations à la Figure 75 montrent qu'on peut atteindre une transmission quasi-complète du surfactant (90 % à 0,06 %) bien qu'on soit au delà de la CMC. L'augmentation de la transmission du surfactant dans les perméats d'UF n'est donc pas nécessairement liée à la CMC. Afin d'éclaircir cet aspect, nous avons réalisé d'autres mesures de filtration tangentielle sur un module plan pléiade avec une membrane en PES de SC égal à 100 kDa. Deux solutions de LB de différentes concentrations massiques, l'une pure et l'autre polluée par les hydrocarbures, ont été filtrées. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure 76. On constate que l'observation réalisée à la Figure 75 est bien confirmée.

La Figure 76 montre deux zones bien distinctes de part et d'autre de la concentration en LB égale à 0,2 %. Au-delà, la transmission de LB est plus faible pour la solution polluée et montre que la taille des micelles a augmentée à cause d'une émulsification des hydrocarbures. En deçà, on n'a que des micelles avec des caractéristiques identiques pour les deux milieux. De plus, en deçà de 0,2 % de LB, on constate que la distribution de tailles des micelles évolue très vite vers des édifices plus petits que le diamètre nominal des pores de la membrane ($\sim 7,3$ nm). L'étude de distribution de tailles des micelles et des microémulsions de solutions de LB, réalisée au § 3.2.2 du chapitre 1, montre au moins deux fractions à 2,6 nm et ~ 5 μ m, qui expliquent le comportement observé. Un schéma récapitulatif est présenté sur la Figure 77.

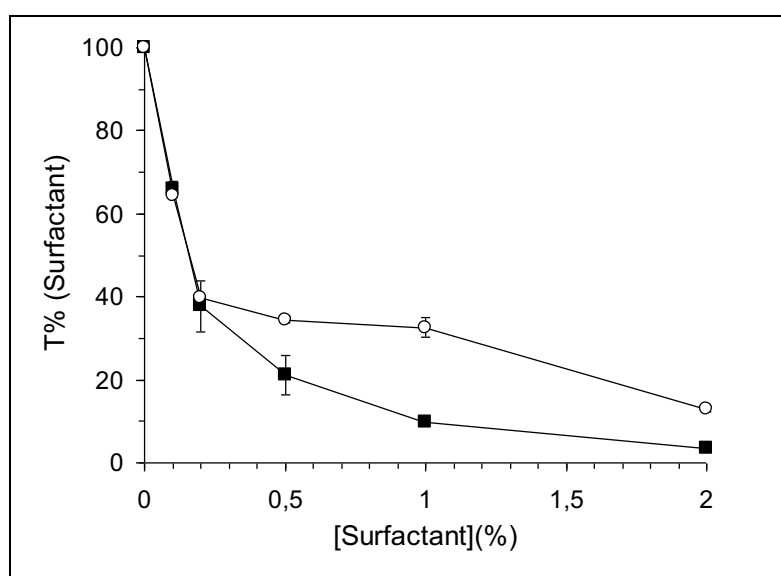


Figure 76 : Taux de rejet du surfactant LB pour les solutions polluées (■) et non polluées (○) filtrées sur une membrane d'UF en PES (100 kDa).

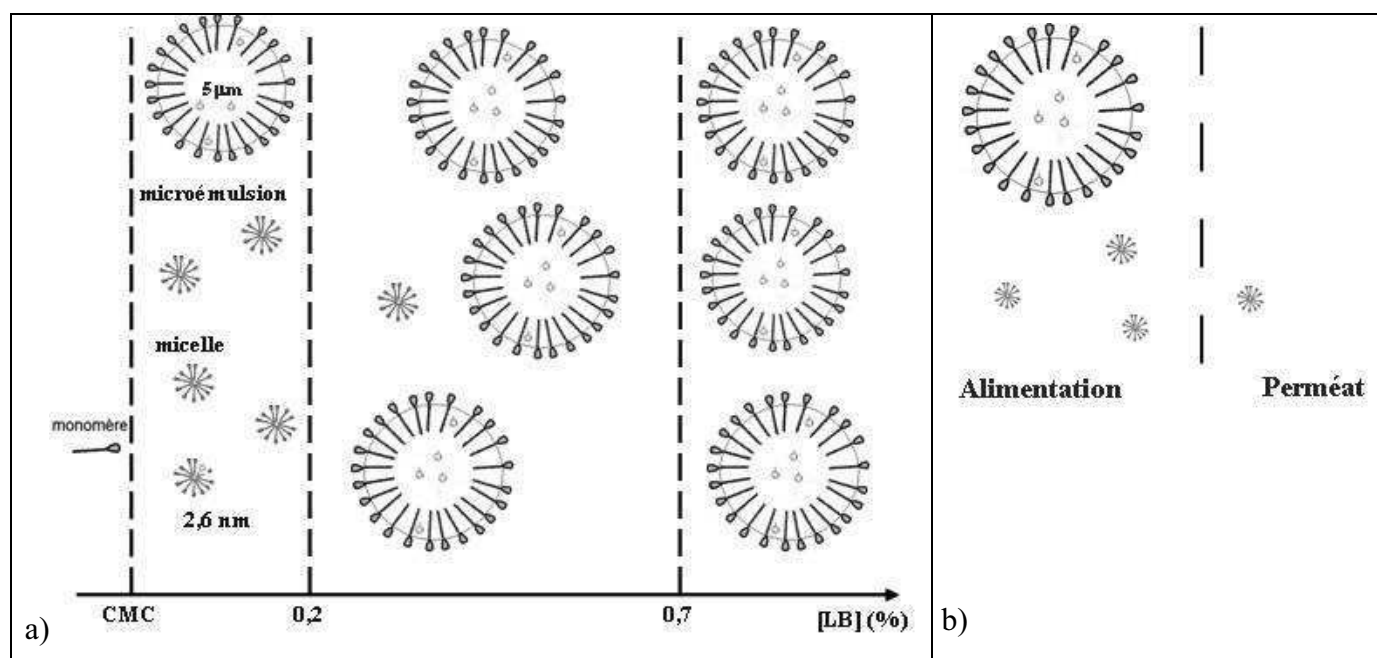


Figure 77 : Schéma du modèle.

En termes de bilan de matière concernant la campagne menée à Hunedoara, 7,7 % de surfactant LB récupéré dans les lixiviats de lavage de sol ont été transmis dans le perméat. Ceci a permis une économie de 5,2 kg (6,5 %) sur les 80 engagés pour le traitement. L'UF a permis également de concentrer par un facteur 43 le volume des effluents pollués. Leur forte teneur en hydrocarbures (surfactant + TPH = 77,5 kg dans 694 l) a montré un PCI intéressant (cf. § 5.2.2 du chapitre 1), bien que le concentrat ne brûle pas spontanément. Cette propriété indique que le concentrat peut être reformulé pour une valorisation énergétique en cimenterie. Ces options permettraient de réduire considérablement les coûts de gestion des effluents. Une économie sur l'eau utilisée lors des opérations de lavage-rinçage de 80 à 90 % a été réalisée.

La Figure 78 montre l'évolution de l'abattement de la DCO au cours du traitement d'UF des lixiviats de lavage et de rinçage du sol. Pour les raisons évoqués précédemment (cf. Figure 75), la DCO abattue est très élevée (~ 97 %) tant que la concentration de LB est supérieure à 0,5 %. Cet abattement chute avec la diminution de la concentration de LB qui survient lors des opérations de rinçage. A la fin du traitement de rinçage du sol, la DCO des lixiviats ultrafiltrés est de l'ordre de 800 mg l⁻¹. Cette valeur trop élevée par rapport à la norme de rejet direct dans l'environnement (DCO < 100 mg l⁻¹, arrêté du 2 février 1998) oblige à un traitement d'appoint. Quelques options de traitement ont été étudiées et sont présentées dans la partie 6.3.1. Cependant, compte-tenu que, d'une part, la DCO est quasi-exclusivement constituée par le surfactant et d'autre part, que celui-ci est très biodégradable, un traitement par biodégradation est très indiqué.

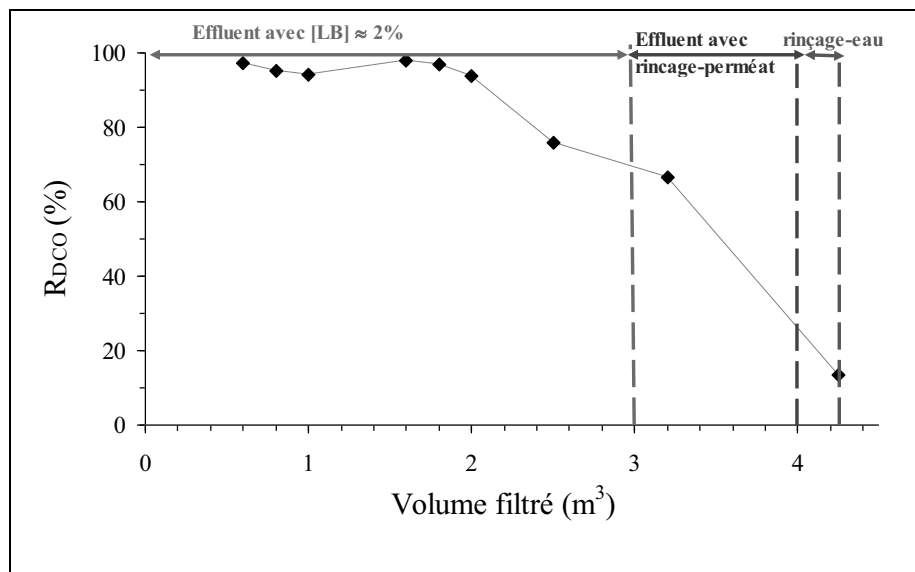


Figure 78 : Rétention de la DCO lors du traitement d'ultrafiltration des lixiviats de lavage de sol par le surfactant LB.

5.4. Bilan global des évaluations

Le bilan de matière pour évaluer le traitement du sol mené sur le site d'Hunédoara est présenté sur la Figure 79. On peut faire les constats suivants :

- 1) Le lavage par des solutions de surfactant a eu une efficacité modeste sur la mobilisation des TPH. En revanche, l'oxydation, a permis d'éliminer efficacement les TPH (environ 0,5 kg de persulfate a permis d'éliminer 1 kg de TPH). Néanmoins, à cause de la présence des ions carbonates, l'oxydation est demeurée inefficace pour oxyder les HAP. A priori, une élimination quasi-totale des TPH du sol peut être atteinte pour une plus longue période de traitement (3 à 6 mois).
- 2) Les techniques membranaires (UF et NF) peuvent être efficaces pour récupérer rapidement les réactifs (surfactant et oxydant) et réutiliser les fluides de traitement. Le persulfate a été entièrement récupéré sans modifier le pH de la solution par NF avec un abattement de 54 % de la DCO, à 30 bar. L'UF a permis de réduire facilement par un facteur 43 les volumes de lixiviats pollués. La faible récupération de surfactant (7,5 %) après filtration sur UF peut être sensiblement améliorée par un facteur 5 lorsque la concentration utilisée pour le lavage du sol avec LB est réduite de 2 à 0,5 %. Toutefois, cela nécessiterait un traitement plus long, dont la durée serait augmentée par un facteur 1,5. Cependant, l'UF ne permet pas un rejet direct dans le milieu naturel des perméats issus de la filtration des lixiviats du sol car les valeurs de DCO

sont supérieures à la valeur seuil ($\text{DCO} < 100 \text{ mg l}^{-1}$). Le couplage UF/NF ou le CAP comme trains de technologies permettrait d'atteindre ce seuil. Enfin, les outils membranaires (NF et UF) ont l'avantage d'être mobiles (poids de l'équipement = 300 kg) avec une faible empreinte au sol, *etc.*

3) Les coûts opérationnels évalués sur le site d'Hunédoara correspondent plus ou moins à ceux du site de Solec Kujawski. Des économies substantielles sur la gestion des effluents ont été réalisées grâce à l'UF, lequel a permis de concentrer les lixiviats du sol par un facteur 43 et de réduire ainsi considérablement le volume des déchets. Enfin, des perméats d'UF de bonne qualité ($\text{TPH} < 2 \text{ mg l}^{-1}$) ont été obtenus et la quantité de TPH réintroduite dans le sol est inférieure à 7,5 g, ce qui représente 0,0024 %.

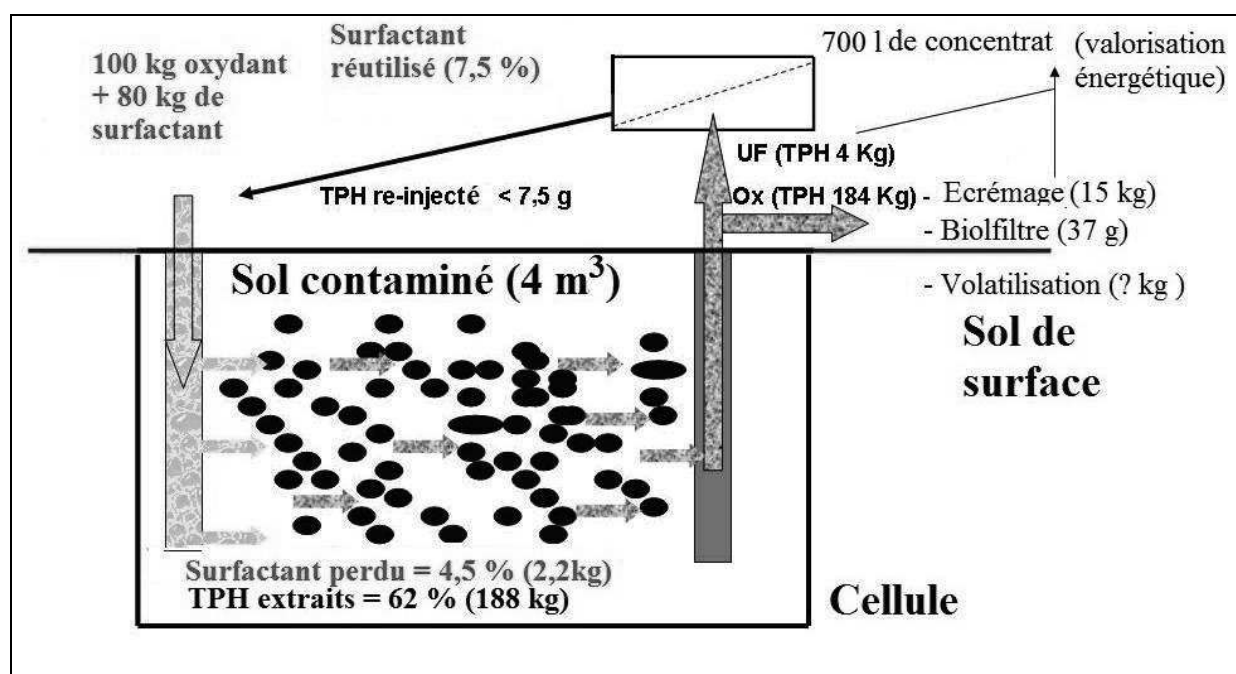


Figure 79 : Bilan de matière sur les traitements de sol et des effluents liquides traités par UF.

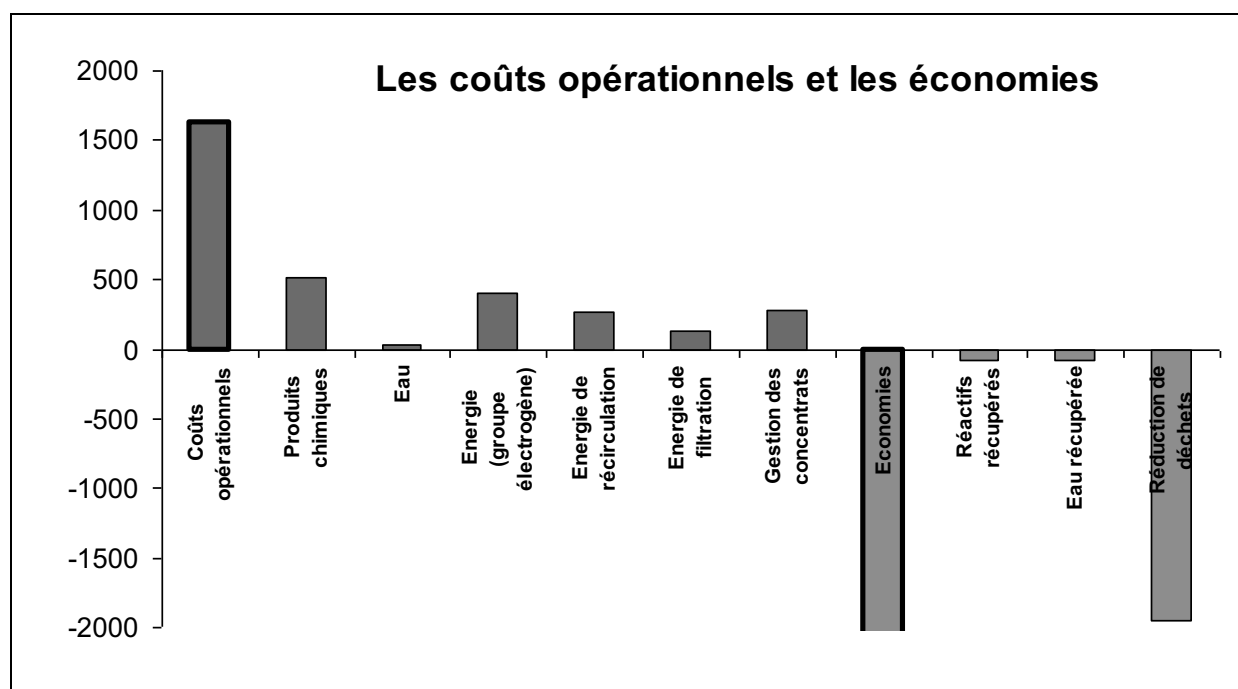


Figure 80 : Résumé des coûts opérationnels et des économies (en euros et HT), évalués lors des travaux sur le site d'Hunédoara. Les coûts d'investissement, de manutention, de gardiennage, d'hébergement, de locations (cabines + toilettes) et de transport ne sont pas pris en compte.

5.5. Conclusion

Les résultats obtenus sur le sol d'Hunedoara à l'échelle du terrain ont montré que l'oxydation chimique par le persulfate en milieu alcalin est efficace pour éliminer le COT, certains TPH et les BTEX : 62 % des TPH et des BTEX ont été extraits du sol, soit 188 kg de TPH et 1,4 kg de BTEX. En revanche, le persulfate n'a pas oxydé efficacement les HAP fortement présents dans ce matériau (62 kg présents dans les 4 m³ de sol) à cause du transfert du pouvoir oxydant du persulfate sur le carbonate; ce dernier étant incapable d'oxyder les HAP. Seulement 5 kg ont été extraits du sol à l'issue du lavage avec le surfactant LB. Les métaux n'ont pas été extraits significativement à l'exception du fer et du manganèse qui étaient très présents. Ces derniers se trouvaient à 257 et 58 kg initialement dans le sol : 71 et 13,5 kg ont été respectivement mobilisés.

Les résultats des essais de filtration et d'autres techniques de traitement des effluents chargés en polluants ont montré que les techniques membranaires d'UF et de NF permettent une réutilisation (rapide, durée de traitement < 2 h) des effluents traités grâce à la récupération des réactifs ($\geq 7,5$ %) et jusqu'à 90 à 100 %. En NF, un abattement de la DCO des lixiviats d'oxydation de 43 (pH 8,5) et 54 % (pH 10,1) à 30 bar et des sels ioniques de 21 et 50 % a été obtenu. D'autre part, des membranes céramiques, malgré leur poids plus important, seraient sans doute plus indiquées pour éviter un vieillissement prématuré des membranes de NF par oxydation. Le traitement direct des lixiviats de lavage par UF a permis d'éliminer 99,8 % des TPH. La concentration des TPH dans l'ensemble des solutions réinjectées était en moyenne inférieure à 2 mg l⁻¹ (soit 7,5 g au total). Le taux de récupération du surfactant diminue avec sa concentration et la concentration des contaminants augmente variant fortement autour de 0,2 %. La rétention de LB varie entre 10 et 95 % suivant la concentration des solutions ultrafiltrées. L'effluent a pu être concentré par un facteur 43 par l'usage de ce seul outil d'UF, mais une concentration supplémentaire peut être obtenue par NF.

Bien que la DCO des perméats d'UF ne soit pas compatible avec un rejet direct dans l'environnement, leur traitement par NF, par biodégradation ou sur charbon actif le permet. Enfin, la réutilisation et le recyclage des eaux traitées a permis une réduction de 80 à 90 % des prélèvements.

Conclusion

Ce chapitre a concerné l'oxydation et la mobilisation des hydrocarbures lourds et visqueux imprégnant un sol composé à 50 % d'argile type illite ainsi que le traitement des lixiviats en vue de réutiliser les solutions traitées.

Le persulfate de sodium a été sélectionné comme oxydant car il figure parmi les oxydants les moins dangereux largement utilisés dans la fertilisation des sols, les produits cosmétiques, *etc.* Le persulfate de sodium est un oxydant lent qui nécessite cependant d'être activé. Dans notre étude, nous avons utilisé le carbonate de sodium car il permet d'une part, de précipiter de nombreux cations métalliques et d'autre part, de tamponner efficacement le milieu à un pH alcalin (pH~10). Par ailleurs, les solutions alcalines par rapport aux solutions neutres et/ou acides sont beaucoup plus efficaces pour solubiliser et extraire les hydrocarbures.

Une oxydation partielle a également été effectuée afin de diminuer le coût de traitement. Elle permet de former des intermédiaires de réaction capables, par effet cascade, de mieux solubiliser les hydrocarbures visqueux récalcitrant au lavage chimique. Ces intermédiaires ont une durée de vie estimée à 3 h, avec des TS minimales autour de 35 mN m⁻¹ maintenues sur une durée de 7 h.

Pour l'étape de mobilisation des hydrocarbures, trois types de surfactants ont été évalués. Le TX100 est le surfactant qui extrait le plus de TPH avec un rendement d'extraction élevé (94,7 %). La LB et le SDS extraient respectivement 2,6 et 4 % de TPH. Bien que très efficace, le surfactant TX100 est cependant toxique et dangereux pour l'environnement, contrairement au surfactant LB. Par conséquent, ce dernier a été sélectionné pour passer à l'échelle supérieure (échelle du terrain).

Les tests de traitement sur le terrain ont été réalisés sur un volume de 4 m³ de sol. Alors que l'oxydation chimique a été efficace pour éliminer le COT, les BTEX et les TPH, elle a été inefficace vis-à-vis des HAP due à la présence des ions carbonates. L'élimination des HAP demanderait ainsi une technologie beaucoup plus onéreuse.

Les techniques membranaires (UF, NF) sont très efficaces pour la récupération rapide (en 2 h) de produits chimiques et de solutions de traitement. Le persulfate a été totalement récupéré, sans changement de pH, dans les lixiviats d'oxydation du sol en utilisant la NF. De plus, la NF a permis de retenir environ 50 % de la DCO dans les lixiviats d'oxydation en

milieu alcalin. L'UF a été très efficace pour concentrer les lixiviats du sol issus du lavage du sol avec le surfactant LB et permettre ainsi leur éventuelle conversion énergétique en cimenteries. Bien que de faible taux de récupération aient été obtenus pour la LB (5 et 7,5 % en moyenne, au laboratoire et sur le terrain, respectivement), ils peuvent être sensiblement améliorés (par un facteur 5) en réduisant la concentration du surfactant LB (passage de 2 à 0,5 %) lors du lavage du sol. Par ailleurs, des taux de récupération de surfactant élevés (~ 90 %) ont été obtenus pour des solutions faiblement concentrées en LB (inférieures à 0,1 %) bien que l'on se trouve au dessus de la CMC ($4,8 \times 10^{-4}$ %). L'UF permet des rétentions de TPH très élevées (> 95 %) malgré des solutions peu concentrées en surfactant LB.

Néanmoins, l'outil UF ne permet pas un rejet direct dans l'environnement des perméats issus de la filtration des lixiviats du sol lavé avec le surfactant car la valeur de DCO s'y trouve supérieure à la valeur seuil de rejet (100 ppm). Cependant, sa combinaison avec la NF, la sorption sur charbon actif ou le bio-traitement le permettrait. Enfin, la qualité des lixiviats traités autorise leur réutilisation, et les facteurs de concentration élevés favorisent le recyclage des déchets.

Chapitre 3

Traitement de sols contaminés par des métaux (Recueil de publications)

Les métaux et les métalloïdes sont une classe particulière de contaminants. Les sites contaminés proviennent d'activités anthropiques minières, industrielles (métallurgie, traitement de surface, *etc.*) ou militaires. Leur forte réactivité à l'état dissout et colloïdal conduit à des interactions fortes, polyformes et complexes avec les colloïdes présents dans le milieu naturel (Berthelin et al., 2005). Ces interactions limitent souvent l'efficacité des techniques de traitement du sol. Contrairement aux contaminants organiques, les métaux et les métalloïdes ne sont pas dégradables et offrent donc moins de possibilités de gestion. Hormis quelques éléments (Hg, Se, As, Pb), on peut difficilement les vaporiser pour les extraire.

Les principales stratégies pour le traitement de sols contaminés par des métaux sont : l'excavation, le confinement physique, la réduction ou l'oxydation, l'inertage par mélange avec des liants hydrauliques, l'immobilisation/stabilisation et l'extraction par lavage avec des agents chimiques ou microbiens (Adriano et al., 2004; Khan et al., 2004; Rossignol et al., 2005; Berg et al., 2009).

Parmi ces nombreuses techniques, le lavage in-situ de sols est une technique en plein développement, qui nécessite pour être économiquement viable la réutilisation des solutions de lavage. Les molécules chélatantes (Cotton et Wilkinson, 1988) sont particulièrement intéressantes pour l'extraction des métaux en phase aqueuse non acide. Ces molécules synthétisées ou extraites du milieu naturel doivent ainsi être récupérées et réutilisées au moins plusieurs fois (Mulligan et al., 2001). De nombreux agents chélatants de type amino-polycarboxylates ont été utilisés pour leur forte capacité complexante vis-à-vis des métaux (Peters, 1999; Nowack et al., 2005; Tandy et al., 2004 et 2006; Lestan et al., 2008). Parmi les nombreux ligands couramment utilisés, l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) demeure l'un des agents chélatants les plus efficaces pour extraire les métaux. Cependant, il a été classé cancérigène, mutagène, toxique pour l'homme et persistant dans l'environnement (European Chemicals Bureau, 2004). Il peut, en outre, contribuer de manière significative à la dispersion et à la dissémination des métaux dans l'environnement (Knepper, 2003). Il est donc recommandé que les agents chélatants utilisés soient sélectifs vis-à-vis des métaux, non toxiques pour l'environnement, rapidement et fortement biodégradables tout en restant biostables quelques semaines dans des solutions diluées (Peters, 1999; Hong et al., 2002). L'acide imino-disuccinique (IDSA) semble être un agent très prometteur du fait de ses

propriétés biodégradables et d'innocuité (Kolodynska, 2009; Zhao et al., 2010; Begum et al., 2012).

Les publications présentées dans ce mémoire concernent le traitement par lixiviation avec des agents chélatants réutilisables, de sols dopés par des métaux divalents. La réutilisation des solutions d'extraction grâce à la mise en œuvre de diverses méthodes de régénération, constitue la base de ce travail.

La première publication présente une comparaison de l'extraction des ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} par diverses solutions aqueuses d'agents chélatants réutilisées après réaction avec une résine échangeuse d'ions, Amberlite IRC 748. Les résultats ont montré que les solutions aqueuses préparées avec l'agent IDSA ont pu conserver leur efficacité d'extraction tout au long de leur cycle de réutilisation. Aucune perte d'agent chélatant n'a été observée après quatre cycles de traitement du sol et les rendements d'extraction des trois ions métalliques se situaient globalement entre 80 et 97 % à pH compris entre 7 et 7,6.

Dans la deuxième publication, une autre technique de régénération de solutions aqueuses d'agents chélatants est étudiée. Elle consiste à utiliser du sulfure de fer (FeS) associé à un bullage d'air puis à ajouter du phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO})_4$) pour faire précipiter les métaux mobilisés sous forme de sulfures. Les agents chélatants peuvent ensuite être réutilisés pour un nouveau cycle de lavage du sol sans être gênés par le fer contenu dans le sol.

Les résultats des expériences en batch ont montré que les solutions aqueuses d'agents chélatants gardent leur efficacité de rendement d'extraction des métaux (80 à 90 %) après chaque cycle de lavage. La perte des agents chélatants par sorption sur le sol après chaque passage est restée stable et faible (10 à 20 %). L'utilisation de sulfure de fer (FeS) à la place de sels de sulfures solubles présente deux avantages : 1) la réduction du risque associé à la présence de sulfures libres pour les utilisateurs et l'environnement, 2) la non nécessité de connaître la quantité de FeS à utiliser pour le dosage du métal. Un lit de FeS permet d'obtenir suffisamment de sulfure stable et réactif. Ainsi, l'utilisation de lits de FeS placés dans des barrières perméables réactives constitue une perspective à évaluer dans le traitement des eaux souterraines contaminées par des cations métalliques.

Publication 1

Extraction of heavy metals from a contaminated soil by reusing chelating agents

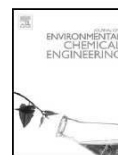
M. Ahmed Mohamed; A. Efligenir; J. Husson; J. Persello; P. Fievet and N. Fatin-Rouge

Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (2013) 363-368



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Extraction of heavy metals from a contaminated soil by reusing chelating agent solutions

Mahmoud Ahmed Mohamed^a, Anthony Efligenir^a, Jérôme Husson^a, Jacques Persello^b, Patrick Fievet^a, Nicolas Fatin-Rouge^{a,*}

^a Université de Franche-Comté - Besançon, Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, 16, route de Gray, F-25030 Besançon cedex, France

^b Université de Nice, LPMC, 06108 Nice, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 February 2013

Received in revised form 9 April 2013

Accepted 28 May 2013

Keywords:

Soil remediation

Metal extraction

Ligand recovery

ABSTRACT

We have studied ion-exchange in order to reuse aqueous solutions of chelating agents for trace-metals extraction from a contaminated soil. Amberlite IRC 748 resin was used to remove Cu^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} from chelates in soil extracts and recover the chelating agents for reuse. Several ligands were studied for recovery, metal extraction efficiency and selectivity during successive washing cycles in column experiments. The results showed that the reused extracting solutions made with IDSA (iminodisuccinic acid) kept their extraction efficiency after 4-runs. No loss of ligand was detected, while metal extractions ranged between 80 and 97% at pH 7.0–7.6.

© 2013 Elsevier Ltd All rights reserved.

Introduction

Washing is among the few alternatives to remove contaminants from soils, especially in case of metals, which are not degradable and have mostly high vaporisation temperatures. Moreover, it can allow for the simultaneous removal of soluble pollutants and contaminated fines [1–3]. However, a limitation of chemical washing, especially in the case of large contaminated sites, is the cost as a result of the use of reagents and treatment of huge amounts of wastewater. To be economically efficient, chemical agents have to be recycled and reused at least several times using simple and cost-effective treatments. Several strategies have been proposed to reuse chelating agents for metal-extraction. Xie and Marshall [4] used sodium diethyldithiocarbamate to precipitate trace metal ions from EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) complexes obtained after soil extraction. Lim et al. [5] used Fe(III) to liberate heavy-metals from the chelates, before their precipitation with phosphate. Hong proposed to combine Na_2S and Ca(OH)_2 to precipitate divalent toxic metal ions and recover EDTA [6] or DTPA (diethylene triamine penta-acetic acid) [7] as Ca-complexes to be reused in new washing operations. Nevertheless, the hazards associated with free sulphide and the need for the quantitative analysis of metals in wastewater before treatment in addition to the complexity of such treatments, limit these approaches. The use of ion exchange resins for the treatment of complexed metals

leachates has already been described. Many combinations of chelating agents and resins have been tested with the aim of exchanging chelated metals from the solution to the solid support. For example, many studies have focused on the use of EDTA to remove metal from soil [8–12]. Unfortunately, the strong complexing properties of this ligand made metal exchange with a solid resin difficult [13]. Therefore, chelants with a lower affinity for metals such as citrate, aspartic or phosphoric acids [14–17], were tested. With regard to the environmental application of such depollution processes, biodegradable compounds such as IDSA were also evaluated with the aim of using harmless molecules [18]. Other innovative approaches rely on the combination of ion exchange membranes with other physical treatments such as electrochemistry to remove metal from the complexing agent without damaging the latter [19]. Such combination were tested for in situ remediation of contaminated soils [20]. Nevertheless, this process can be relatively inefficient because of the low faradic yield for the reduction of sequestered metals. In addition, several problems of membrane fouling and chelant precipitation have been reported [21]. Additionally, other solid supports such as biomaterials were envisioned as alternatives to fully synthetic resins. For example, chestnut shells [22] or chitosan derivatives [23,24] just to name a few, were assessed as possible “greener” materials for metal removal from solutions.

Many chelants have been evaluated for their ability to remove toxic metals from contaminated soils [25–28]. However, there are some problems in washing metal contaminated soils with chelants: (1) Previous studies have shown that the use of concentrated chelant solutions caused strong leaching of organic

* Corresponding author. Tel.: +33 381 66 20 91.

E-mail address: nicolas.fatin-rouge@univ-fcomte.fr (N. Fatin-Rouge).

matter (OM) and clogging of the soil, which can prevent percolation of solutions [26,29]; (2) chelants may extract various abundant and reactive metals such as Ca^{2+} and Mg^{2+} . This lack of selectivity may have negative effects on soils, as well as on performances of wastewater treatment; (3) chelants may be lost at various stages of the process as a result of sorption or (bio)degradation reactions and, consequently, be no longer available for contaminants extraction; (4) chelants should not be toxic to prevent risks for workers and the environment; and (5) they should be quite bio-stable to allow their repeated use over a period of one week at least, but sufficiently biodegradable to prevent environmental risks.

In this work we have investigated the efficiency of a chelating resin bearing aminodiacetate arms to remove Cu, Ni and Pb from leachates obtained after soil washing performed with different chelating agents. Particularly, some of them, innocuous and highly biodegradable were assessed for heavy metal extraction and reuse after ion-exchange. The relative efficiencies for metal extraction and ligand recovery through repeated cycles of extraction–discharge were studied. These chelating agents were also chosen because their metal complexes still contain a labile ligand (i.e. H_2O) in their coordination sphere, thus facilitating exchange with the complexing unit onto the resin.

Material and methods

Soil

A standard sandy soil from Alsace, France, obtained from RITTMO, was used in order to ensure the reproducibility of extraction–recovery tests with chelant solutions. Before contamination, the soil was let to dry for several days at room temperature (RT) and sieved (<2 mm). The soil was characterised with respect to its granulometry (sand, 57.4%; silt, 29.1%; clay, 13.3%), organic matter (2.2%, [30]), porosity ($28.7 \pm 3.5\%$), pH (7.6, determined using a glass electrode in a soil to water ratio 1:3 (v/v) after the suspension was shaken for 1 d. [31]), metals (Ca, $5150 \pm 106 \text{ mg kg}^{-1}$; Mg, $7000 \pm 7 \text{ mg kg}^{-1}$; Fe, $74 \pm 12 \text{ mg kg}^{-1}$; Cu, $975 \pm 56 \text{ mg kg}^{-1}$; Ni, $950 \pm 39 \text{ mg kg}^{-1}$; Pb, $850 \pm 45 \text{ mg kg}^{-1}$, after hot acid digestion with aqua regia). It was spiked with about 1000 ppm of copper, lead and nickel using a 1:1 ratio for $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ and MCO_3 salts. Typically, 500 g of soil were contaminated by completely mixing it with 50 ml concentrated suspensions for each metal ($\text{M} = \text{Cu, Ni, Pb}$), using a rotator operating at 450 rpm for 1 h. Carbonate salts were used in order to make heavy-metals less mobile. The contaminated soil was let to dry at RT for 21

days, then, mixed again (Mixer Bioblock Scientific 94412) to homogenise, and, thereafter, to be stored in a desiccator.

Chemicals and sorbents

All the metal salts were purchased from Labosi or Prolabo and were of analytical grade. The following chelating agents were used: EGTA (ethylene glycol-bis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid) was obtained from Sigma-Aldrich; Quadrol (N,N,N',N'-tetrakis-2-hydroxyisopropyl-ethylenediamine) was kindly obtained from BASF; IDSA tetra-sodium salt was kindly obtained from Lanxess; HEDTA (hydroxyethyl-ethylene diamine triacetic acid) and NTA (nitrilo triacetic acid tri-sodium salt) were kindly obtained from Akzo-Nobel; MGDA (methylglycine diacetic acid) was kindly obtained from BASF. Amberlite IRC748 resin (exchange capacity $\geq 1.25 \text{ eq l}^{-1}$) was kindly obtained from Rohm Haas. It was conditioned according to the specifications [32].

Analytical methods

Total metal concentrations were measured by ICP-OES. Typically, 5 g of soil were digested in 125 ml of aqua regia for 8 h, then filtered through Whatman n° 4 filter paper, and washed with hot de-ionised water. Typically, 5 ml of soil leachates were collected, then, acidified with one drop 65% HNO_3 prior to metal measurements. Concentrations of chelants were determined by spectrophotometry using the d-d transition after the addition of Cu: 1.2 eq. of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ with respect to chelant were added to 2 ml of soil extract in a 5 ml volumetric flask, before adding 1 ml of 1 M urotropine solution and completing with de-ionised water.

Column extractions by repeated washing with reused solutions

Repeated metal extractions (4–7 runs) from polluted soil were carried out in column reactors as shown in Fig. 1. The packed soil (about 7 cm in height) was placed into a glass-column (internal diameter of 3 cm and 32 cm in height) between two layers of sand, with plugs made of glass wool at the top and the bottom. Sand was laid-out at the bottom and at the top of the column to protect from soil leakage. Typically, 400 ml aqueous solutions of chelating agents ($C_0 = 4.7 \times 10^{-3} \text{ M}$) were re-circulated with a peristaltic pump (Masterflex 7520–57) in 50 g of contaminated soil in ascending mode, at a flow rate of 1 mm min^{-1} . The descending mode could not be used because of systematic soil column clog-up as previously observed [29]. Chelating agents were introduced at

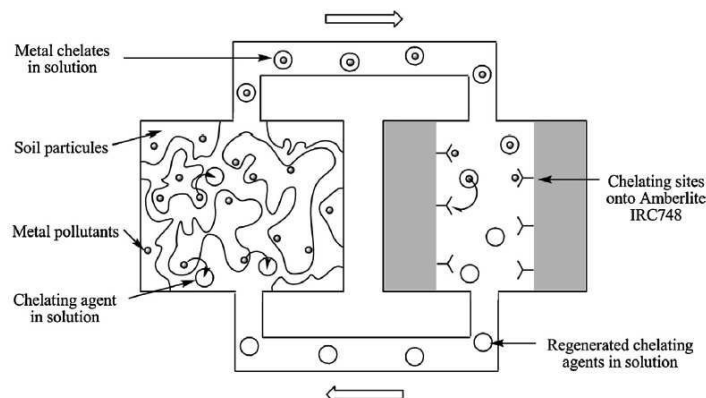


Fig. 1. Pictorial working principle of the system.

pH 6. At the beginning of the experiments a chelant:metal ratio of 1:1 was injected into the contaminated soil. It has been shown that most of the chelants studied here were able to extract Cu and Pb by 30–60%, at milli-molar concentrations and pH 6–7, from a historically contaminated soil with similar metals levels [25]. pH of leachates was in the range 7.0–7.6. After the supernatant was collected by suction, it was saved for analysis and put into contact with 30 cm³ of Amberlite IRC748 resin to remove trace metals and allow for its reuse. Aqueous solutions extracted from the column were clear, except for HEDTA solution. HEDTA leachates were often filtrated again over a glass wool plug. Chelant solutions were re-circulated through the contaminated soil for 4–15 d. After their treatment with Amberlite resin, they were adjusted to pH 6 with HNO₃ and analysed in metal and in chelant concentrations, before to be re-injected into the soil. Most of measurements were triplicated.

Metal separation from extracts by adsorption with Amberlite IRC748 resin

In order to assess the ability of Amberlite IRC748 resin to discharge chelates from metal ions, the breakthrough curves were determined using NTA. 10^{−2} M M-NTA solutions (M = Cu, Ni, Pb) were eluted continuously through 10 cm³ of resin beads packed into a column, at a flow-rate of 1 ml min^{−1}. Metal adsorption and ligand recovery were monitored by collecting eluate solutions (3 ml of each) at a volumetric rate of 1 ml min^{−1}, then, analysing metals and NTA. From these preliminary experiments, 400 ml soil leachates were passed through 30 cm³ of resin beads in order to remove metals. After this treatment, pH of solutions was 11.5. These solutions were adjusted to pH 6 with 1 M HNO₃ before re-injection into the soil. Metal desorption from resin beads was carried out as suggested by Rohm and Haas [32].

Sorption of chelating agents into the soil

The sorption of chelating agents into the soil was studied by flushing their aqueous solution (400 ml, 4.7 × 10^{−3} M, pH 6) through 50 g of non-contaminated soil packed into a column. Extracts were filtrated through a glass wool plug to remove fine particle and chelant concentrations were then measured. The stability of chelants in wet soils was checked over several week, by measuring their concentration into the aqueous phase after filtration.

Results and discussion

Metal removal from solutions of NTA complexes

A preliminary study using NTA as reference ligand, was carried out to assess the feasibility of metal discharge by Amberlite IRC748 resin, and to determine suitable experimental conditions. In fact, NTA ligand was selected because stability constants of M-NTA complexes (M = Cu, Ni, Pb) are higher or similar to those of metal chelates obtained from the ligands selected here: EGTA, Quadrol, IDSA, HEDTA and MGDA. Thus, it was quite reasonable to believe that if the system worked with NTA it should work with other ligands as their complexes would be easier to break in the recycling reactor when compared to NTA-complexes. EDTA was not selected in this study because its stability constants with heavy metals, as well as full encapsulation of the later in octahedral complexes, prevent an efficient metal discharge by the chelating resin. The breakthrough curves of Cu(II) and Pb(II) complexes with NTA on Amberlite IRC748 resin, show that these cations were easily and almost completely removed from the chelant as long as the resin was not saturated

(Fig. SM-1). Cu- and Pb-NTA concentrations were 10^{−5} M for 15 ml of eluted solution and increased smoothly up to 3.8 × 10^{−5} M for 50 ml of eluted solution. However, for the inert Ni²⁺ ion, only 60% of the metal was discharged. For Ni-NTA, the decrease in the elution rate down to 0.2 ml min^{−1} increased the amount of free NTA up to 80% (Fig. SM-2), as expected from a kinetic limitation. These metal concentrations in eluates do not fit with legal requirements for in situ washing, but are suitable for on-site treatments.

Behaviour of chelants into the soil

In order to wash the contaminated soil repeatedly, chelants have to be chemically stable over several days at least. All the tested chelants, except MGDA, were stable in wet soils at pH 6–7 over 2 weeks. It has been reported that MGDA is rapidly biodegraded [25]. Consequently, we decided to exclude it from further tests because of its short period of use. In addition, the loss of chelant in the soil has to be as low as possible to avoid restoring their concentration during the washing cycles. The evolution of residual amounts of chelants in the reused solutions after repeated runs of metal extraction–discharge is shown in Fig. 2. Experiments were carried out over a 9 d. period to achieve up to 7 cycles. All the chelants displayed adsorption except IDSA: It was completely recovered after 4 runs of extraction–discharge. NTA, EGTA and HEDTA displayed a 40% loss during the first run. The remaining amount in washing solutions were maintained during the next cycles for NTA and EGTA, while it decreased continuously for HEDTA down to 35% at the seventh run. The highest loss (70%) was observed for Quadrol, which took place during the first run. The progressive lowering observed for HEDTA during its repeated use may be explained by further adsorption, as suggested by the high turbidity of soil extracts, and by some degradation, as suggested by microbial developments observed around resin beads. To understand the causes of chelant losses, the lost fractions were measured into columns of non-spiked soil and into the resin after a single passage through these media. Losses in the soil were: HEDTA ~ NTA (40%) > EGTA (20%) > Quadrol (10%) > IDSA (0%), while it was moderately negatively charged ($\zeta_{\text{soil}} = -16.9 \pm 3.3$ mV at pH 7.6). Adsorption isotherms carried out at pH 6 (not shown) confirmed column measurements. In the same conditions, citrate adsorbed very strongly, up to 2 g per gram of soil. It can be observed that the less negatively charged carboxylated ligands were adsorbed most strongly, despite the repulsive electrostatic interaction with the soil

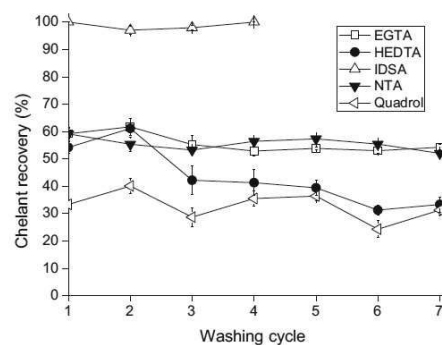


Fig. 2. Amounts of chelants remaining in solutions during the repeated soil washing and metal sorption cycles [Chelant]₀ = 4.7 × 10^{−3} M; V_{solution} = 400 ml; n_{chelant/d}/n_{M,d} = 1; m_{soil} = 50 g; pH_{feed,soil} = 6; pH_{leachates} = 7.0–7.6; pH_{eluate} = 10–11; V_{resin} = 30 cm³; volumetric rate: 1.3 ml min^{−1}; T = 20 °C.

in both their free and divalent metal-bound forms. It is known that the flexibility of carboxylated chelants is of prime importance to bind surfaces or metal cations [33]. The main difference between IDSA and the other carboxylated ligands lies in the arrangement of the binding moieties in the molecular backbone. Light-transmission measurements were carried out on the fourth soil extracts at 632 nm to assess their turbidity. Transmittance was 24% for HEDTA, 76% for NTA, 78% for IDSA, 83% for EGTA and 93% for Quadrol. Indeed, soil extracts with HEDTA were often turbid and brown despite the filtration through the glass wool plug at the top column. Interaction with organic matter (OM) had also to be considered, even though its fraction in soil was low (about 2%). HEDTA should have been able to extract OM through a bridging via its hydroxyl moiety and charge it with its carboxylate moieties. Despite positive charges for Quadrol and its complexes with divalent metals, it was more stable in solution than most of the polyaminocarboxylates, showing that electrostatic interaction is not predominant here. By contrast, electrostatic interaction was the main driving force for sorption onto Amberlite resin: losses for Quadrol amounting to 50%, while full recovery was observed for polyamino-carboxylate ligands.

Metal extraction with reused solutions of ligands

Efficiency and selectivity of chelants for toxic metal extraction is of prime importance. The pH-value is of importance for the treatment efficiency: at $\text{pH} \leq 5$, aluminosilicates [34] and carbonates become soluble and free metal cations compete with heavy metal ions to bind ligands. Fig. 3 presents the extraction efficiency of the studied chelants for Ca, Cu, Ni, Mg and Pb. Indeed, it is also important to take into account alkaline-earth cations in this process. A control sample showed that metal extractions were 8% for Ca, 0.8% for Mg, and 0% for Cu, Ni and Pb. Extraction efficiencies for the trace metal cations were similar for the chelates, except for Quadrol. It was unable to extract Pb^{2+} ions, which are hard ones, as expected by the HSAB theory, and displayed lower extraction efficiency for Cu and Ni as compared with other ligands, due to its reduced number of binding atoms. In most instances, the extraction efficiency for toxic metals followed the order: $\text{Pb}^{2+} \geq \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. This can be explained by the reactivity of their aquo-ions: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+}$ [35] and higher affinity of polyaminocarboxylate ligands for hard metal cations [36]. The apparent chelant selectivity for toxic metals

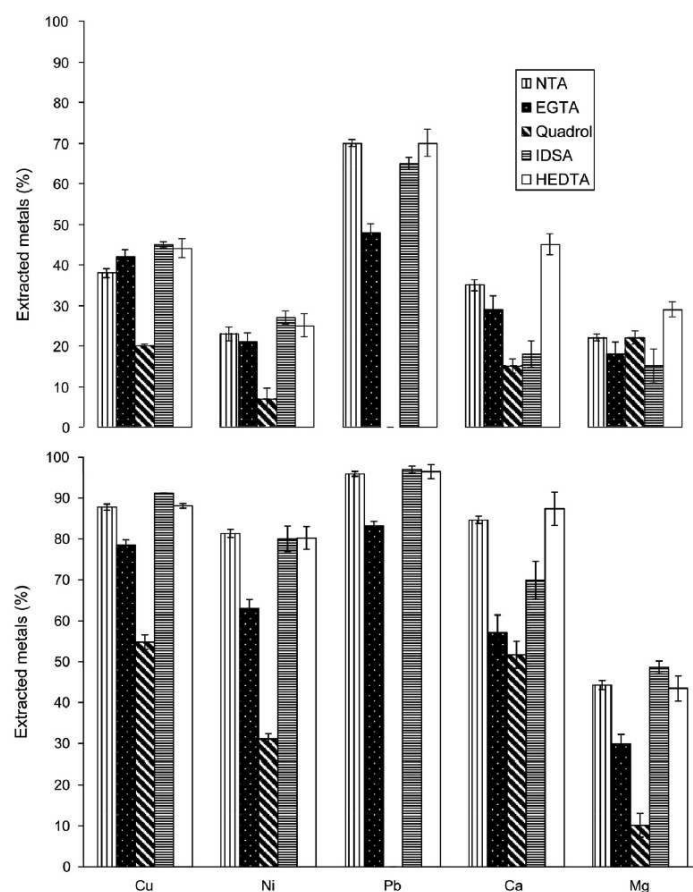


Fig. 3. Fractions of metals extracted from soils with chelants solutions. Top: after the first column washing. Bottom: after the fourth column washing. Deviations on metal concentrations are within 10%. $[\text{Chelant}]_0 = 4.7 \times 10^{-3} \text{ M}$; $V_{\text{solution}} = 400 \text{ ml}$; $n_{\text{chelant},0}/n_{\text{M},0} = 1$; $m_{\text{soil}} = 50.0 \text{ g}$; $\text{pH}_{\text{feed,soil}} = 6.0$; $\text{pH}_{\text{leachates}} = 7.0\text{--}7.6$; $\text{pH}_{\text{eluate}} = 10\text{--}11$; $V_{\text{resin}} = 30 \text{ cm}^3$; $T = 20^\circ \text{C}$.

compared to calcium was 2-times higher for IDSA than for other polyaminocarboxylates (Table SM-1). The amounts of alkaline-earth metals extracted from the soil were higher than those of toxic metals, as a result of their higher concentrations in soil. However, this was not so critical for the process, thanks to the high selectivity of Amberlite IRC748 resin for divalent transition metals [32], in the following sequence: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+}$. Moreover, alkaline-earth cations form weak complexes with polyaminocarboxylates chelants, which are rapidly and easily exchangeable with trace metals in chelates [26,37,38]. To compare the efficiency of these reused chelants solutions for soil washing, successive metal extraction–discharge cycles were repeated up to 7 times. The performances for the repeated extraction of metals with the reused solutions have been monitored (Fig. SM-3). As expected, the amount of extracted trace metals decreased as the remaining amount of metals in soil decreased. Similar curves were observed for all polyaminocarboxylates, except for IDSA, which extracted more metals along the successive runs, due to its total retention in solution. Sharp decreases were observed for Cu and Pb, with extractions lower than 10% from the fourth washing onwards. Smoother decreases were observed for Ni-extractions because of its lower reactivity and smaller stability constants with the chelating agents. Interestingly, a small decrease of Ni-extraction was observed during the runs for IDSA, from 26% for the first one to 18% for the latter, which amounted to 80% extraction in four washings. Fig. 3 displays the metal fractions removed after 4 cycles of washing and ligand recovery. It can be observed that re-using these diluted solutions of polyaminocarboxylates significantly increased the fraction of extracted metals. Many of these metal extractions were in the range 80–97% after the fourth run. IDSA, HEDTA and NTA displayed very similar extraction efficiencies after four runs, despite the higher stability constant of HEDTA. These results can be explained by considering loss of chelants and their selectivity for trace metals. Finally, NTA is not recommended because of possible health risks [39], while HEDTA adsorbs into soil and requires important filtration to avoid the fouling of resins. Therefore, IDSA is efficient for the treatment of soils contaminated with trace metals by reusable washing solutions. Nevertheless, polyaminocarboxylate resins are not recommended for the treatment of solutions with high levels of iron, because of their strong affinity for Fe(III).

Conclusion

Dilute solutions of chelants were repeatedly used to wash a soil spiked with Cu, Ni and Pb. Almost complete removal of trace metals was achieved by 4 washings, using IDSA, NTA, HEDTA and EGTA. IDSA was completely, easily and quite rapidly discharged from trace metals by contact with Amberlite IRC748 resin. The limitation for metal exchange was observed for Ni(II) ion, the inertness of which limited flows to 1 ml min^{-1} or less. This study has shown that the non-toxic and highly biodegradable IDSA was quite suitable for on-site soil washing since it was completely recovered for at least two weeks. IDSA displayed no loss neither into the soil nor the resin, and high selectivity for trace metals. HEDTA is not recommended because it causes high turbidity of soil leachates and requires additional filtration operations to avoid fouling and clogging of resins. EGTA is less efficient than other polyaminocarboxylates for metal extraction, because of its lower chelate effect. Finally, Quadrol is not suitable for efficient metal extractions, especially for Pb.

Acknowledgements

This work was funded by the EC Seventh Framework Programme (FP7) Environment (including Climate Change) within

the project TIMBRE (grant agreement no 265364). The authors would also like to thank Rhom Haas and Bio-Rad for providing the chelating resins and Akzo-Nobel, BASF, Lanxess for the chelating agents. IUT of Besançon and Marielle Franchi are especially acknowledged for their help with chemical analysis.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jece.2013.05.015.

References

- [1] G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Lafêche, Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1–31.
- [2] S. Ehsan, S.O. Prasher, W.D. Marshall, Simultaneous mobilization of heavy metals and polychlorinated biphenyl (PCB) compounds from soil with cyclodextrin and EDTA in admixture, *Chemosphere* 68 (2007) 150–158.
- [3] Y. Wen, S. Ehsan, W.D. Marshall, Simultaneous mobilization of macro- and trace elements (MTEs) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds from soil with a nonionic surfactant and [S,S]-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in admixture: PAH compounds, *J. Hazard. Mater.* 199–200 (2012) 240–246.
- [4] T. Xie, W.D. Marshall, Approaches to soil remediation by complexometric extraction of metal contaminants with regeneration of reagents, *J. Environ. Monit.* 3 (2001) 411–416.
- [5] T.-T. Lim, P.-C. Chui, K.H. Goh, Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil, *Chemosphere* 58 (2005) 1031–1040.
- [6] A. Hong, C. Li, S.K. Banerji, T. Regmi, Extraction, recovery, and biostability of EDTA for remediation of heavy metal-contaminated soil, *J. Soil Contam.* 8 (1999) 81–103.
- [7] A.P.K. Hong, C. Li, S.K. Banerji, Y. Wang, Feasibility of metal recovery from soil using DTPA and its biostability, *J. Hazard. Mater.* B 94 (2002) 253–272.
- [8] G.A. Brown, H.A. Elliott, Influence of electrolytes on EDTA extraction of Pb from polluted soil, *Water Air Soil Pollut.* 62 (1992) 157–165.
- [9] R.-S. Juang, S.-H. Lin, H.-C. Kao, M.-H. Theng, Effect of formaldehyde on Cu(II) removal from synthetic complexed solutions by ion exchange, *Chemosphere* 59 (2005) 1355–1360.
- [10] C.-C. Wang, C.-C. Wang, Adsorption characteristics of metal complexes by chelated copolymers with amino group, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 343–356.
- [11] N. Manouchehri, A. Bermond, Study of trace metal partitioning between soil-EDTA extracts and Chelex-100 resin, *Anal. Chim. Acta* 557 (2006) 337–343.
- [12] L.-C. Lin, J.-K. Li, R.-S. Juang, Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes, *Desalination* 225 (2008) 249–259.
- [13] R.S. Tejowulan, W.H. Hendershot, Removal of trace metals from contaminated soils using EDTA incorporating resin trapping techniques, *Environ. Pollut.* 103 (1998) 135–142.
- [14] R.-S. Juang, L.-C. Lin, Electrochemical treatment of copper from aqueous citrate solutions using a cation-selective membrane, *Sep. Purif. Technol.* 22–23 (2001) 627–635.
- [15] R.-S. Juang, H.-C. Kao, F.-Y. Liu, Ion exchange recovery of Ni(II) from simulated electroplating waste solutions containing anionic ligands, *J. Hazard. Mater.* B128 (2006) 53–59.
- [16] D. Kolodynska, Z. Hubicki, M. Geca, Polyaspartic acid as a new complexing agent in removal of heavy metal ions on polystyrene anion exchangers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6221–6227.
- [17] E. Kr, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, Influence of chelating agents on the recovery of Al(III), Fe(III), Ti(IV) and Na(I) from red mud by cation exchange membranes, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 961–977.
- [18] D. Kolodynska, Polyacrylate anion exchangers in sorption of heavy metal ions with the biodegradable complexing agent, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 280–288.
- [19] H.E. Allen, P.-H. Chen, Remediation of metal contaminated soil by EDTA incorporating electrochemical recovery of metal and EDTA, *Environ. Progr.* 12 (1993) 284–293.
- [20] S. Sengupta, Electro-partitioning with composite ion-exchange material: an innovative in-situ heavy metal decontamination process, *React. Funct. Polym.* 40 (1999) 263–273.
- [21] C.S. Kim, S.K. Ong, Effects of amorphous iron on extraction of lead-contaminated soil with EDTA, *Pract. Period. Hazard., Toxic Radioact. Waste Manage.* 4 (1999) 16–23.
- [22] X. Ke, P.-J. Li, Q.-X. Zhou, Y. Zhang, T.-H. Sun, Removal of heavy metals from a contaminated soil using tartaric acid, *J. Environ. Sci.* 18 (2006) 727–733.
- [23] J. Guzman, I. Saucedo, J. Revilla, R. Navarro, E. Guibal, Copper sorption by chitosan in the presence of citrate ions: influence of metal speciation on sorption mechanism and uptake capacities, *Int. J. Biol. Macromol.* 33 (2003) 57–65.
- [24] E. Repo, L. Malinen, R. Koivula, R. Harjula, M. Sillanpaa, Capture of Co(II) from its aqueous EDTA-chelate by DTPA-modified silica gel and chitosan, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 122–132.
- [25] S. Tandy, K. Bossart, R. Mueller, J. Ritschel, L. Hauser, R. Schulin, B. Nowack, Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 937–944.

- [26] L. Hauser, S. Tandy, R. Schulin, B. Nowack, Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6819–6824.
- [27] S. Tandy, A. Ammann, R. Schulin, B. Nowack, Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing, *Environ. Pollut.* 142 (2006) 191–199.
- [28] D. Lestan, C.L. Luo, X.D. Li, The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review, *Environ. Pollut.* 153 (2008) 3–13.
- [29] M.A.M. Kedzior, A.C.M. Bourg, Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities, *J. Contam. Hydrol.* 40 (2000) 381–392.
- [30] S. Sleutel, S. De Neve, B. Singier, G. Hofman, Quantification of organic carbon in soils: a comparison of methodologies and assessment of the carbon content of organic matter, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 38 (2007) 2647–2657.
- [31] J. Rodier, C. Bazin, J.P. Broutin, P. Chambon, H. Champosaur, L. Rodi, *L'analyse de l'eau*, 8th ed., Dunod, Paris, 2005.
- [32] Rohm, Haas, Amberlite IRC748, Résine Chélatante de Qualité Industrielle Pour l'Élimination Sélective des Métaux, 2000 Available at: http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlite_irc/amberlite_irc748/tds/amberlite_irc748.pdf.
- [33] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley, New-York, 1988.
- [34] M. Bonneau, B. Souchier, *Constituants et propriétés du sol*, 2nd ed., Pédologie, Vol. 2, Masson, Paris, 1994.
- [35] R.G. Wilkins, *Kinetics, Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes*, VCH publishers, New-York, 1991.
- [36] A.E. Martell, R.M. Smith, R.J. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*, Version 6.0, NIST, Gaithersburg, 2001.
- [37] B. Nowack, F.G. Kari, H.G. Kruger, The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal-EDTA complexes, *Water Air Soil Pollut.* 109 (2001) 1–15.
- [38] Q.R. Zeng, S. Sauve, H.E. Allen, W.H. Hendershot, Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils, *Environ. Pollut.* 133 (2005) 225–231.
- [39] IARC, Some flame retardants and textile chemicals, and exposure in the textile manufacturing industry, *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum.* 48 (1990) 181–212.

Publication 2

Reusing chelating agents to wash metal-contaminated soils

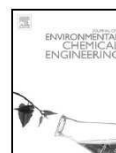
A. Efligenir; M. Ahmed Mohamed; P. Fievet and N. Fatin-Rouge

Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (2013) 448-452



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Reusing chelating agents to wash metal-contaminated soils

Anthony Efligenir, Mahmoud Ahmed Mohamed, Patrick Fievet, Nicolas Fatin-Rouge*

Université de Franche-Comté – Besançon, Institut UTINAM, UMR CNRS 6213,16, route de Gray, F-25030 Besançon cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 February 2013
Accepted 13 June 2013

Keywords:

Soil remediation
Water treatment
Metal extraction
Metal discharge
Chelate recovery

ABSTRACT

We studied a chemical treatment in order to reuse aqueous solutions of chelating agents for trace-metals extraction from a contaminated soil. FeS, air-sparging and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ were successively used to precipitate Cu, Ni and Pb from chelates in soil extracts and recover polyaminocarboxylates in their Ca-form. The results of batch experiments showed that the reused extracting solutions kept their high extraction efficiency after 3-runs. Chelant and solution losses were stable on each run and ranged from 10 to 20%. The low solubility and the stability of FeS in mild acidic conditions make it a promising reagent for metal precipitation and chelant recovery in soil-washing.

© 2013 Elsevier Ltd All rights reserved.

Introduction

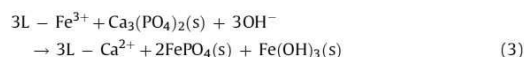
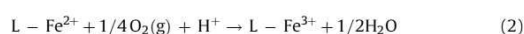
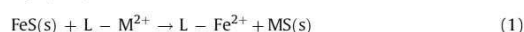
Trace-metals are priority pollutants as they pose a potential threat for living organisms as a result of their toxicity at low levels and their accumulation. Unlike organic compounds, metals are not degradable and most of them have high vaporisation temperatures. The main strategies for the remediation of metal-contaminated soils [1,2] are isolation, immobilisation reduction, and extraction. Soil-washing is among the most suitable techniques to remove metallic contaminants from soils [3,4]. In addition, it assists for the simultaneous separation of macro- and micro-pollutants from the contaminated soil [4–6]. However, operational costs should be lowered as much as possible in order to encourage remedial treatments, especially for large contaminated sites. Some main operational costs for chemical-washing are due to the use of reagents, the treatment of huge amounts of wastewater, and the analyses for pollutants-levels in the various matrices. In order to be economically promoted, chemical agents should be recovered and reused at least several times [3], using simple, efficient and cost-effective treatments. The cost for analyses should also be reduced. Many aminopolycarboxylate chelating agents have been evaluated for their ability to extract metals from contaminated soils [7–11]. Therefore, there is still a debate concerning the most suitable compounds for in situ extraction [12]. EDTA (ethylenediaminetetracetic acid) has been widely used due to its efficiency for metal-extraction, but it is toxic, persistent and can significantly contribute to heavy-metal dispersion in the environment [13]. Ideally, chelating agents should be selective, non-toxic, highly

biodegradable, but bio-stable during several weeks in dilute solutions. IDSA (iminodisuccinic acid) seems to be a promising agent [14–16]. Some chemical treatments have been proposed to reuse strong chelating agents in soil leachates: sodium diethyldithiocarbamate was used to precipitate trace-metal ions in highly acidic conditions [17]. Fe(III) ions were used to release heavy-metals from the EDTA-chelates in acidic conditions, before their precipitation with Na_2HPO_4 [18]. However, the amount of phosphate to be added in order to enable the whole process was a critical point. In addition, because of the inertness of Fe(III)-chelates [19,20], Fe(III) was separated by precipitation at $\text{pH} > 12$ to allow the reuse of EDTA. Finally, it was needed to neutralise the alkaline solution before reuse for soil-washing. It was also proposed to combine Na_2S and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to precipitate divalent toxic metal ions [21,22], and reuse chelants as their Ca-complexes for new washing operations. However, the need for the quantitative analysis of metals in wastewater and the hazards associated with free sulfide limit these approaches. In addition, an anaerobic storage of metal-sulfides in non-acidic conditions is usually required to ensure their stability. In another treatment of wastewater containing sulphate and metal ions, metal-sulfide precipitation was provided by bacterial sulfate reduction [23]. However, it is very difficult to combine such a treatment with chelating agent recovery. In addition, the amount of sulfide provided should match the amount of metals. There are very scarce studies that compare the reusability and efficiency of chelating agents for the purpose of successive soil-washing. In previous works, we have studied the possibility to reuse many times solutions of chelating agents using a chelating resin to discharge soil leachates from heavy-metals [24]. However, chelating resins are not suitable to remove metals from strong hexadentate chelating agents such as EDTA. In addition, hard cations such as

* Corresponding author. Tel.: +33 381 66 20 91.

E-mail address: nicolas.fatin-rouge@univ-fcomte.fr (N. Fatin-Rouge).

Fe^{3+} are very difficult to remove from resins, and such ions are frequently observed at high levels in contaminated soils. In the present study, we have investigated the separation of trace-metals from chelate solutions by metal precipitation, adding the natural, widespread and cheap FeS. Although FeS is slightly soluble, it is very reactive, and, as far as we know, this compound has never been studied for the separation of heavy-metals from wastewater. The use of iron-based reactant is especially attractive, because iron is the second most abundant metal in the earth crust, and also because free Fe^{2+} ions can be easily removed from water after oxidation by air-sparging [25]. In addition, as a final step of remedial works, Fe(III) can also be used to enhance the degradation of aminopolycarboxylate chelating agents [12,26,27]. For the separation process investigated in this study, the overall reactions involved in the regeneration of chelating agents are shown in Eqs. (1–3):



Materials and methods

Soil preparation

We used a standard sandy soil from Alsace, France, supplied by RITMO (Institut de Recherche et de Transfert de Technologie pour les Matières fertilisantes Organiques), in order to ensure the reproducibility of these tests for the reuse of recovered chelant solutions. Before contamination, the soil was let to dry for several days at room temperature (RT) and sieved (<2 mm). The measured soil porosity was $28.7 \pm 3.5\%$. It was spiked with about 1000 ppm of copper, lead and nickel using a 1:1 molar ratio for $\text{M(NO}_3)_2$ and MCO_3 salts. Soil contamination was performed by completely mixing a 100 ml concentrated suspension for each metal ($\text{M} = \text{Cu, Ni, Pb}$) with the soil, using a Bioblock Scientific mixer (model 94412) operating at 450 rpm for 1 h. Metal carbonates, less mobile than free metal ions, were used in order to simulate a historically contaminated soil. The contaminated soil was let to dry at RT for 21 days, then mixed again to homogenise and, thereafter, to be stored in a desiccator. Measured characteristics of the contaminated soil used in this study are presented in Table 1.

Chemicals

All the metal salts were purchased from Labosi or Prolabo and were of analytical grade. The following chelating agents were used: EDTA (di-sodium salt) was supplied by Prolabo, EGTA (ethylene glycol-bis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid) was supplied by Sigma–Aldrich, and IDSA (tetra-sodium salt) was supplied by Lanxess. FeS was supplied by Carlo Erba. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ was prepared by dissolving both salts of Na_2HPO_4 and CaCl_2 at pH 7, and then filtering the solid. The solid was deeply washed with distilled water until the conductivity of filtrate reduced to 0.2 mS cm^{-1} . All solutions were prepared with de-ionised water.

Table 1
Measured characteristics of the contaminated soil used.

| pH | Sand | Silt | Clay | Org. mat. | Ca | Mg | Fe | Cu | Ni | Pb |
|-----|------|------|------|-----------|-----------------------------|------|----|-----|-----|-----|
| | % | | | | mg kg ⁻¹ of soil | | | | | |
| 7.6 | 57.4 | 29.1 | 13.3 | 2.2 | 5150 | 7000 | 74 | 975 | 950 | 850 |

Analytical methods

Soil pH was measured after addition of deionised water and shaking the water suspension using a soil:solution ratio of 1:3 (v/v) for 1 d. Total Ca, Mg, Fe, Cu, Ni and Pb concentrations in the soil were determined following acid digestion. Total metal concentrations analyses were determined by ICP-OES. 5 g of soil samples were digested in 125 ml of aqua Regia for 8 h and then filtered, and washed with hot deionised water. For soil extracts, 5-ml was collected after filtration through Whatman no. 4 filter paper and then acidified with one drop of concentrated HNO_3 (65%), prior to metal measurements. The organic carbon was measured by the wet oxidation method. Concentrations of chelating agents were determined by spectrophotometry using the d–d transition after the addition of Cu: 1.2 eq. of $\text{Cu(NO}_3)_2$ with respect to chelant were added to 2 ml of treated soil extract in a 5-ml volumetric flask, before adding 1 ml of 1 M urotropine solution and completing with deionised water.

Separation of trace-metals from chelates for ligand recovery

In order to set-up the method for the treatment of chelated-metals, we carried out typical experiments: we used 500 ml of 10^{-2} M Cu-chelate solutions in plastic flasks equipped with stoppers to prevent gas exchange, and Whatman paper soaked with lead–acetate as H_2S detector. pH of Cu-chelate solutions were adjusted to 5 with 10% HNO_3 ; lowering pH increased the rate of metal-exchange. 16.7 g of solid FeS was added as a powder, while stirring gently at RT. Increasing the contact-surface between FeS and solutions by using a powder instead of granules increased rates of metal-exchange. We regularly picked 15 ml of suspension out of the batch reactor for kinetic measurements purpose. These samples were filtered through Whatman no. 4 filter paper, and then oxidised by air-bubbling for 20 min. Then, pH was adjusted to 4.5 with 10% HNO_3 , before adding 0.4 g of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ powder. After addition of calcium phosphate, pH raised to 6–7. The mixtures were let to react under gently stirring for 10 min. We then adjusted pH to 11 with a 4 M NaOH solution and kept stirring for another 10 min. Brown precipitates of FePO_4 settled. Then, solutions were filtered through Whatman no. 4 filter paper. We next measured metal and chelant concentrations in filtrates by spectrophotometry after addition of Cu^{2+} in the buffered solutions (“Analytical methods” Section).

Soil-washing with the recovered chelant solutions

150 ml of 10^{-2} M chelant solutions (chelants = EDTA, EGTA, IDSA) at pH 6 were let to react for 18 h at RT with 20 g of soil under stirring in 500 ml glass flasks equipped with stoppers. We let mixtures settle, and then filtered supernatants and sludges through Whatman no. 4 filter paper to collect extracts. The extracts (~134 ml) were separated into two parts: 10 ml were stored in the freezer at -20°C before chelant and metal analyses, and the rest was treated for reuse. Extracts were acidified to pH 5 and let for one night, before adding 5 g FeS powder and let for gently stirring for 12 h, as suggested from preliminary kinetic measurements (“Separation of trace metals from chelates” Section). From preliminary kinetic measurements, reactions were let to occur for 12 h. Then MS ($\text{M} = \text{Cu, Ni, Pb}$) were removed by filtration and then air-sparged for 20 min. We adjusted filtrates to pH 4.5 before adding 4 g of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and then let the mixtures to react for 15 min under stirring. Eventually, pH of mixtures were raised to 11 and they were let to react 15 min more before filtration in order to separate phosphate salts ($\text{M} = \text{Ca, Fe}$) from solutions. 10 ml of these extracts were saved for metal and chelate analyses; the rest (~103 ml) was set at pH 6 using concentrated HNO_3 .

Together with fresh chelant solution (~47 ml) it was reused to wash another 20 g of contaminated soil. The experiment was repeated on a third 20 g lot of contaminated soil. The whole experiment was triplicated.

Results and discussion

Separation of trace metals from chelates

We chose Cu-chelates as model compounds in order to follow the removal of trace-metals from solutions of chelates, because of their colour-change during the trans-metallation reaction as shown in Fig. 1. Solubility constants for metal-sulfide (Table 2) and stability constants for metal-chelates (Table 3) show that the driving force for the metal transfer is the solubility of MS salts: MS compounds ($M = \text{Cu, Ni, Pb}$) are less soluble than FeS . We did not use CaS , which is too much soluble for a safe use. Trans-metallation kinetics for the replacement of Cu^{2+} by Fe^{2+} in chelants were studied in order to assess the time required for the removal of trace-metals from soil extracts. Kinetic data for EDTA- and IDSA-Cu complexes are shown in Fig. 1. Kinetic signals were mono-exponentials with half-reaction time equal to 1.26 h for Cu-EGTA and Cu-IDSA, and 1.88 h for Cu-EDTA at pH 5. No H_2S production was detected. Lowering pH increased trans-metallation rate because higher amounts of free copper dissociated from chelates. The rate-exchange followed the sequence $\text{Cu-EGTA} \sim \text{Cu-IDSA} > \text{Cu-EDTA}$, and complete reactions were expected after 10–24 h. As expected, we observed that the trans-metallation rate

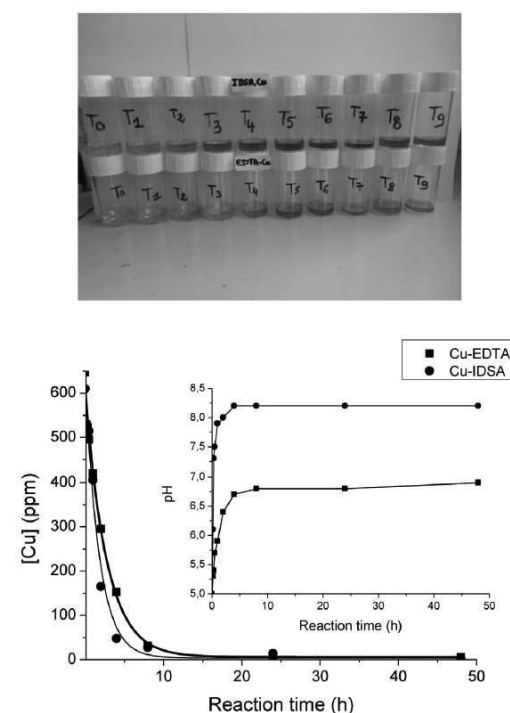


Fig. 1. Trans-metallation reactions of Cu-EDTA and Cu-IDSA complexes with Fe^{2+} . Top: photographs of solutions at various reaction times. Bottom: evolution of Cu-concentrations in solution vs. contact time with FeS . $[\text{Cu-chelate}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$; $V_{\text{solution}} = 500 \text{ ml}$; $\text{pH}_0 = 5$; $m_{\text{FeS}} = 16.7 \text{ g}$; $T = 20^\circ \text{C}$.

Table 2
Solubility constants values for metal-sulfide and phosphate salts at 20°C .

| Compound | Ks | Compound | Ks |
|--------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| CaS | 8.5×10^{-6} | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 2.07×10^{-33} |
| CuS | 6.3×10^{-36} | $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ | 1.04×10^{-37} |
| FeS | 6.3×10^{-18} | $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ | 4.74×10^{-32} |
| NiS | | $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ | 7.90×10^{-43} |
| (α) | 4.0×10^{-20} | FePO_4 | 1.26×10^{-22} |
| (β) | 1.3×10^{-25} | | |
| PbS | 8.0×10^{-28} | | |

Table 3
Stability constants ($\log K$) values for ML complexes with the chelant used in this study [14,34].

| M | EDTA $^{4-}$ | EGTA $^{4-}$ | IDSA $^{4-}$ |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| Ca(II) | 11.0 | 11.0 | 5.2 |
| Cu(II) | 18.8 | 17.9 | 13.1 |
| Fe(II) | 14.3 | 11.9 | 8.2 |
| Fe(III) | 25.1 | 20.5 | 15.2 |
| Mg(II) | 8.7 | 5.2 | 6.1 |
| Ni(II) | 18.6 | 13.6 | 12.2 |
| Pb(II) | 18.1 | 14.7 | 11.0 |

was linked to metal sequestering by polyaminocarboxylates and strength of chelates. Insert in Fig. 1 shows that some H^+ -ions were consumed during the reaction. However, no pH-change was detected in absence of chelate. A higher amount of H^+ was consumed in case of IDSA as compared with EDTA, which could be the result of a partial protonation of Fe-chelates. Fe-chelates were not practical to reuse because of their high stability and inertness [10,28]. To recover chelates in their Ca-form more suitable for trace-metals extraction [21], Fe^{2+} ions were oxidised to Fe^{3+} before addition of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ to remove Fe(III) as FePO_4 (Table 2). In alkaline solutions Fe(III) -chelates are unstable in presence of Ca^{2+} ions [12,29], because the insolubility of iron(III) [30]. At pH 11, a fast trans-metallation reaction was observed, resulting from the competitive complexation of Ca^{2+} by the chelating agents. The amount of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ was kept low, because in preliminary experiments some losses of chelates from solutions were observed. Ligand-exchange reactions and hydrogen interactions have been proposed to explain the adsorption of polycarboxylates-metal complexes onto surfaces [31–33].

Repeated use of chelant solutions in soils washing

The extraction performances of trace-metals from soils with reused chelant solutions in series of washings of three samples are shown in Fig. 2. Trace-metals extraction efficiencies (55–90%) of the reused leaching solutions were maintained, while Na^+ ions were replaced by Ca^{2+} after the first extraction. Although used in the wastewater treatment, the amounts of Ca and Fe in soil extracts remained relatively constant and low. The extraction efficiencies increased in the order: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} \gg \text{Ca} \gg \text{Mg}$ for EDTA, and $\text{Cu} > \text{Pb} \sim \text{Ni} \gg \text{Ca} \gg \text{Mg}$ for EGTA and IDSA, which is consistent with stability constants of the chelates [10,14,34]. The ratio trace-metals/Ca of extracted ions increased according to the order: $\text{IDSA} > \text{EDTA} \geq \text{EGTA}$, showing a better selectivity for IDSA. The loss of washing solution for each extraction reached to $11 \pm 1\%$ and was consistent with the high soil porosity. For the whole treatment (soil-washing and treatment of soil extracts), it amounted to $20 \pm 8\%$. As seen in Fig. 3, although they were reused, the amounts of chelants recovered after soil extraction and chemical treatments (Eqs. (1)–(3)) were very high and constant ($90 \pm 9\%$ for EDTA, $83 \pm 3\%$ for IDSA and $78 \pm 4\%$ for EGTA). As seen before, 10% were lost in the empty volume of the soil. The rest can be explained by losses of chelants onto the soil and during the wastewater treatment. Losses of ligand measured in

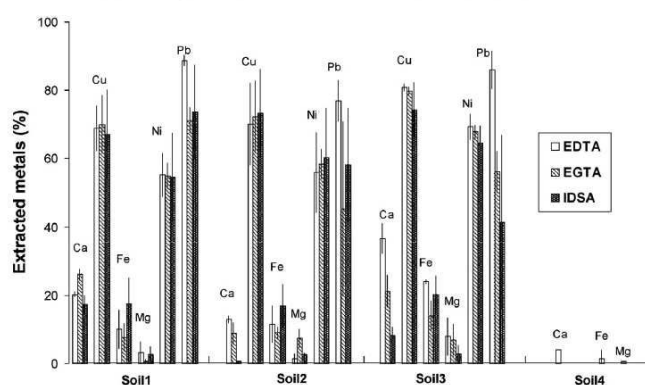


Fig. 2. Amount of metals (the percentage of extraction being referred to the initial content of metals in soil) extracted from three identical soil samples that were successively washed in batch mode using retrieved chelants solutions. Soil 4 was a control leachate obtained by washing the contaminated soil with pure water for comparison. $[\text{chelant}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$; $V_{\text{solution}} = 150 \text{ ml}$; $m_{\text{soil}} = 20 \text{ g}$; $\text{pH} = 7.6$; $T = 20^\circ \text{C}$.

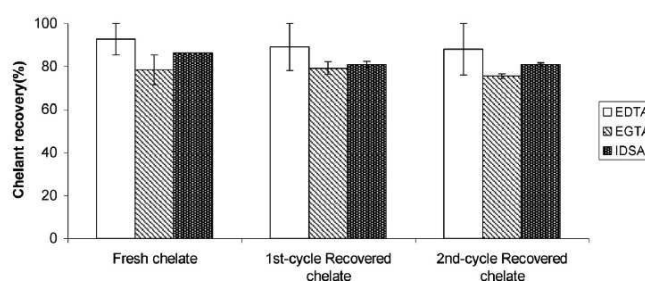


Fig. 3. Fractions of chelants recovered after successive runs of extraction and recovery cycles. $[\text{chelant}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$; $m_{\text{soil}} = 20 \text{ g}$; $m_{\text{FeS}} = 5 \text{ g}$; $m_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 4 \text{ g}$; $T = 20^\circ \text{C}$.

the same conditions onto the non-spiked soil were: EDTA and IDSA 0%, while EGTA 10%. Some additional losses (5–10%) were detected during the precipitation of iron by contact with $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Therefore, the amount of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ should be kept as low as possible. Finally, the most inert or strongest chelates (e.g. Ni and Pb-EDTA complexes) were not completely recovered in their Ca^{2+} -form after 12 h of reaction ("Separation efficiency of trace-metals from chelates" Section), and thus the chelating agents were not detected spectrophotometrically ("Analytical methods" Section).

Separation efficiency of trace-metals from chelates

Fig. 4 presents for each run of extraction and recovery, the fractions of trace-metals removed from soil leachates after the chemical treatments. The remaining amounts of trace-metals in treated leachates were quite constant along the runs, for each chelant. Their removal from leachates raised to 66–100%, after 12 h of reaction. It followed the order $\text{Cu} \sim \text{Pb} > \text{Ni}$ and $\text{IDSA} \sim \text{EGTA} > \text{EDTA}$, as expected from the kinetic inertness and

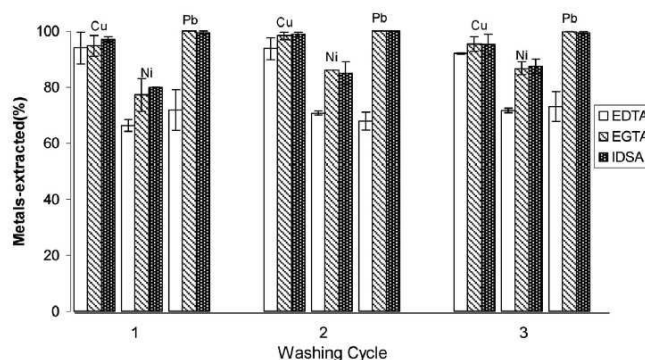


Fig. 4. Fractions of trace-metals removed from soil extracts after their chemical treatment for successive runs of extraction and recovery cycles. $[\text{chelant}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$; $m_{\text{FeS}} = 5 \text{ g}$; $\text{pH}_0 = 5$; $m_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 4 \text{ g}$; $\text{pH} = 11$; $T = 20^\circ \text{C}$.

strength of the chelates, and solubilities of metal-sulfides (Table 2). Cu-removal was 95–100%, and followed the order EDTA < EGTA ~ IDSA, because Cu was sequestered more efficiently by EDTA. This trend was more significant for Pb: whereas the metal was completely discharged from EGTA and IDSA, 25% was still bound to EDTA. Equilibrium calculations predicted that Pb^{2+} ions bound to EDTA should be removed as PbS . Therefore, from the exchange-kinetics, it was calculated that about 30 h were needed to reach equilibrium. Finally, the lower reactivity of $Ni(II)$ ion is exhibited by its lower discharge (68–85%) from leachates after 12 h of reaction. On the basis of this observation and from the pseudo-first order kinetics observed (“Separation efficiency of trace-metals from chelates” Section), the complete removal of $Ni(II)$ ions in leachates should be reached after 30 h of contact. Therefore, as shown from the stability of trace-metals extraction efficiencies from soils displayed in Fig. 2, their remaining fraction in treated wastewater did not disturb the process. Highest trace-metals removal efficiencies from liquid extracts were observed for EGTA due to its lower chelate effect. IDSA showed also high removal efficiencies (80–100%) for its trace-metals complexes after 12 h reaction. After use, all the chelating agents should be discharged into environment as their Fe^{3+} -complexes, in order to enhance their degradation [12].

Conclusion

Cu, Ni and Pb trace-metals bound to polyaminocarboxylate chelants (EDTA, EGTA and IDSA) were removed by 66–100% by a chemical treatment using successively FeS at pH 5 for 12 h, air-sparging, and then $Ca_3(PO_4)_2$ at pH 11. No H_2S production was detected thanks to the low solubility of FeS, and high reactivity of sulfide with trace-metal ions. Chelant recovery yields in their Ca-form, amounting to 80–90%, were obtained and the reused solutions showed the same extracting efficiencies as those freshly prepared from Na-salts. The highly biodegradable IDSA [35,36] was able to remove efficiently trace-metals from the polluted soil. Therefore, despite incomplete removal of trace-metals from inert EDTA chelates, the recovered solutions displayed the best extraction efficiency when reused.

The use of FeS gives two advantages with respect to soluble sulfide salts: (1) risks for users and environment associated with free sulfide are reduced and (2) there is no need for metal-titration to know how much sulfide is needed; a FeS bed allows a large quantity of stable sulfide. Therefore, the use of FeS beds in reactive walls is also promising for the treatment of free or bound metals in underground water. According to solubility tables, many metals can be precipitated using FeS.

Acknowledgements

This work was funded by the EC Seventh Framework Programme (FP7) Environment (including Climate Change) within the project TIMBRE (grant agreement no. 265364, <http://www.timbre-project.eu>). We gratefully acknowledge Floriane Buttefy for her help to improve the manuscript.

References

- [1] C.R. Evanko, D.A. Dzombak, Remediation of metals-contaminated soils and groundwater, Technology evaluation report, TE-97-01, Ground-water Remediation Analysis Center, Pittsburgh, PA, 1997.
- [2] USEPA, Recent Developments For in Situ Treatment of Metal Contaminated Soils, 68-W5-0055, 1997.
- [3] C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments, *J. Hazard. Mater.* 85 (2001) 145–163.
- [4] G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Lafleche, Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1–31.
- [5] S. Ehsan, S.O. Prasher, W.D. Marshall, Simultaneous mobilization of heavy metals and polychlorinated biphenyl (PCB) compounds from soil with cyclodextrin and EDTA in admixture, *Chemosphere* 68 (2007) 150–158.
- [6] Y. Wen, S. Ehsan, W.D. Marshall, Simultaneous mobilization of macro- and trace elements (MTEs) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds from soil with a nonionic surfactant and [S,S]-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in admixture: PAH compounds, *J. Hazard. Mater.* 199–200 (199) (2012) 240–250.
- [7] R.W. Peters, Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *J. Hazard. Mater.* 66 (1999) 151–210.
- [8] S. Tandy, A. Ammann, R. Schulin, B. Nowack, Biodegradation and speciation of residual S,S-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing, *Environ. Pollut.* 142 (2006) 191–199.
- [9] L. Hauser, S. Tandy, R. Schulin, B. Nowack, Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6819–6824.
- [10] S. Tandy, K. Bossart, R. Mueller, J. Ritschel, L. Hauser, R. Schulin, B. Nowack, Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 937–944.
- [11] D. Lestan, C.L. Luo, X.D. Li, The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review, *Environ. Pollut.* 153 (2008) 3–13.
- [12] B. Nowack, Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4009–4016.
- [13] T.P. Knepper, Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment, *Trends Anal. Chem.* 22 (10) (2003) 708–724.
- [14] D. Kolodynska, Polyacrylate anion exchangers in sorption of heavy metal ions with the biodegradable complexing agent, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 280–288.
- [15] Z. Zhao, M. Xi, G. Jiang, X. Liu, Z. Bai, Y. Huang, Effects of IDSA, EDDS and EDTA on heavy metals accumulation in hydroponically grown maize (*Zea mays*, L.), *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 455–459.
- [16] Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, Y. Tate, H. Sawai, T. Maki, Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants, *J. Hazard. Mater.* 87 (2012) 1161–1170.
- [17] T. Xie, W.D. Marshall, Approaches to soil remediation by complexometric extraction of metal contaminants with regeneration of reagents, *J. Environ. Monit.* 3 (2001) 411–416.
- [18] T.-T. Lim, P.-C. Chui, K.-H. Goh, Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil, *Chemosphere* 58 (2005) 1031–1040.
- [19] C.S. Kim, S.K. Ong, Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater, *J. Hazard. Mater. B* 69 (1999) 273–286.
- [20] B. Nowack, F.G. Kan, H.G. Krüger, The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal EDTA complexes, *Water Air Soil Pollut.* 125 (2001) 243–257.
- [21] Q.R. Zeng, S. Sauve, H.E. Allen, W.H. Hendershot, Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils, *Environ. Pollut.* 133 (2005) 225–231.
- [22] A.P.K. Hong, C. Li, S.K. Banerji, Y. Wang, Feasibility of metal recovery from soil using DTPA and its biostability, *J. Hazard. Mater. B* 94 (2002) 253–272.
- [23] A.E. Lewis, Review of metal sulfide precipitation, *Hydrometallurgy* 104 (2010) 222–234.
- [24] M. Ahmed Mohamed, A. Efligenir, J. Husson, J. Persello, N. Fatin-Rouge, Heavy metals extraction from a contaminated soil by reusing solutions of chelating agents, *J. Environ. Chem. Eng.* (2013) (in press).
- [25] Degrémond, Memento Technique de l'Eau, Lavoisier SAS, Cachan, 2005.
- [26] S. Metsärinne, T. Tuhtanen, R. Aksela, Photodegradation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and ethylenediamine disuccinic acid (EDDS) within natural UV radiation range, *Chemosphere* 45 (2001) 949–955.
- [27] A. Svenson, L. Kaj, H. Björndal, Aqueous photolysis of the iron (III) complexes of NTA, EDTA and DTPA, *Chemosphere* 18 (1989) 1805–1808.
- [28] R.G. Wilkins, Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes, VCH Publishers, New-York, 1991.
- [29] J.G. Hering, F.M.M. Morel, Kinetics of trace metal complexation: role of alkaline earth metals, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1469–1478.
- [30] W. Feitknecht, P. Schindler, Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxides salts in aqueous solution, *Pure Appl. Chem.* 6 (1963) 130–199.
- [31] J.K. Yang, A.P. Davis, Competitive adsorption of $Cu(II)$ –EDTA and $Cd(II)$ –EDTA onto TiO_2 , *J. Colloid Interface Sci.* 216 (1999) 77–85.
- [32] A.R. Bowers, C.P. Huang, Adsorption characteristics of metal-EDTA complexes onto hydrous oxides, *J. Colloid Interface Sci.* 110 (1986) 575–590.
- [33] A. Lopez-Macipe, J. Gomez-Morales, R. Rodriguez-Clemente, The role of pH in the adsorption of citrate ions on hydroxyapatite, *J. Colloid Interface Sci.* 200 (1998) 114–120.
- [34] R.M. Smith, A.E. Martell, R.J. Motekaitis, NIST critically selected stability constants of metal complexes database, NIST standard reference database 46, version 6.0, NIST, Gaithersburg, MD, USA, 2001.
- [35] National Industrial Chemicals Notification And Assessment Scheme (NICNAS), Aspartic acid, N-(1,2-dicarboxyethyl)-tetrasodium salt, Full public report, File no. STD/1018, 2002 Available from: <http://www.nicnas.gov.au/publications/car/new/std/stdfullr/std1000fr/std1018fr.pdf>.
- [36] Z. Cokesa, S. Lakner, H.J. Knackmuss, P.G. Rieger, A stereoselective carbon-nitrogen lyase from *Ralstonia* sp. SLRS7 cleaves two of the three isomers of iminodisuccinate, *Biodegradation* 15 (2004) 229–239.

Conclusion Générale

Les objectifs de ce travail étaient

- 1) d'étudier la réutilisation de fluides de remédiation de sols contaminés par des hydrocarbures (notamment les HAP) et des cations métalliques et
 - 2) d'étudier et d'améliorer le traitement de sols par des mousses de surfactants ou par oxydation et lavage
- en considérant les sols de 2 sites, celui de Solec Kujawski en Pologne et celui d'Hunedoara en Roumanie, lesquels ont été sélectionnés dans le cadre du projet TIMBRE.

La première partie du travail a concerné la mobilisation d'hydrocarbures dans des sols historiquement contaminés par des créosotes (chapitre 1) ou des goudrons sidérurgiques (chapitre 2). Dans ce cadre, nous avons étudié l'utilisation de mousses de surfactants dans des matrices poreuses ou d'oxydants lents en vue de la préparation de résiduels de NAPL très chargés, afin d'améliorer la mobilisation de ces hydrocarbures très peu solubles. Nous avons comparé différents surfactants et sélectionné des dérivés de la bétaine pour leurs nombreuses propriétés attractives rapportées dans les travaux de lavage in-situ de sols contaminés.

Parmi les dérivés de la bétaine, la LB a été sélectionnée pour y être évaluée et comparée lors des deux essais de terrain. A Solec Kujawski, le traitement de sol que nous avons évalué consiste à injecter le surfactant sous forme de mousse dans le sol contaminé. Ensuite, les phases liquide et gazeuse ont été récupérées et traitées séparément. La phase liquide a été traitée par UF et la phase gazeuse sur charbon actif en granule. La séparation par UF a eu pour but de concentrer les polluants de manière à favoriser leur recyclage. Il est à noter que les mousses de surfactant ont pour avantage de réduire les volumes d'eaux à traiter et donc les coûts et les difficultés de gestion.

Nous avons constaté que la LB a une capacité extractante des TPH limitée, autour de 800 mg l^{-1} , quelle que soit la teneur en TPH dans le sol. En outre, nous avons constaté que la mousse de LB permettait d'extraire 3 à 4 fois plus de HAP dans la phase gazeuse, ce qui représente une amélioration significative de la capacité de mobilisation des polluants organiques.

A Hunédoara, une oxydation partielle et lente a été réalisée afin d'augmenter la perméabilité à l'eau du sol et ainsi mieux mobiliser les TPH présents à forte teneur dans le sol. L'oxydant lent a permis de fragmenter les hydrocarbures lourds en composés moins visqueux et aux propriétés tensio-actives intéressantes pour augmenter la solubilisation du résiduel. Ces surfactants sont des intermédiaires de réaction ayant une durée de vie d'environ 4 h. Ensuite un lavage avec la LB en milieu alcalin a été réalisé pour extraire les TPH. Les résultats obtenus sur le sol d'Hunédoara ont montré que l'oxydation chimique par le persulfate en milieu alcalin a été efficace pour éliminer le COT, certains TPH et les BTEX : 62 % des TPH et des BTEX ont été extraits du sol. En revanche, le persulfate n'a pas oxydé efficacement les HAP fortement présents dans ce matériau à cause du transfert du pouvoir oxydant du persulfate au carbonate qui a servi à tamponner le pH.

Parmi les techniques étudiées pour régénérer les fluides de remédiation, les membranes d'UF ont montré des atouts décisifs tels que la préservation intégrale des propriétés des fluides traités, la faible dépendance de la séparation selon la nature du surfactant, le non ajustement du pH, la compacité et l'autonomie de l'installation. Bien qu'une modeste récupération de surfactant d'environ 8 % ait été obtenue en utilisant des solutions de lavage à 2 %, nous avons montré que la concentration optimale en surfactant se situe autour de 0,5 % et qu'elle permet une récupération de surfactant supérieure à 20 %. La transmission du surfactant dépendant donc de sa concentration, il serait donc intéressant de travailler en milieu dilué d'où l'intérêt d'utiliser les eaux de nappe.

Par ailleurs, les solutions ont pu être traitées avec des facteurs de concentration entre 20 et 60, en améliorant le facteur de concentration à l'aide d'une pré-oxydation avec du permanganate. L'outil UF nous a également permis de répondre aux questions sur le comportement des solutions micellaires en fonction des concentrations surfactants/polluants. En effet, nous avons pu obtenir une transmission quasi-complète (90 %) du surfactant bien que sa concentration soit largement au delà de la CMC. La taille des microémulsions et des micelles changent en fonction de la concentration en surfactant et en polluant, expliquant le phénomène singulier qui a été observé.

Enfin, l'UF ne permet pas, toutefois, un rejet direct dans le milieu naturel des perméats issus de la filtration des lixiviats du sol car les valeurs seuils de rejet ne sont pas atteintes ($\text{DCO} > 100 \text{ ppm}$). Par conséquent, diverses alternatives comme le couplage UF/NF, la sorption sur CAP ou la biodégradation ont été étudiées. Nous avons montré qu'il est possible de récupérer des oxydants lents comme le persulfate tout en enlevant une fraction notable de la DCO avec la NF. Ces différentes techniques ont été évaluées sur le terrain dans des

conditions réelles lors de séjours de six semaines. Ces évaluations ont permis de dresser des bilans qui indiquent que si les économies compensent les coûts opérationnels de traitement, en revanche, il apparaît assez peu intéressant de chercher à réutiliser ces fluides de remédiation à cause des coûts d'investissement considérables (Figure 81). Il serait donc plus intéressant de se tourner vers des méthodes moins onéreuses comme l'atténuation naturelle dynamisée ou stimulée et d'utiliser les ressources naturelles locales environnantes dans une stratégie de recyclage des matériaux pollués. Enfin, l'oxydation chimique ou l'inertage constitueraient au final de meilleures alternatives d'élimination des « zones sources » de la pollution en s'affranchissant de la gestion des déchets.

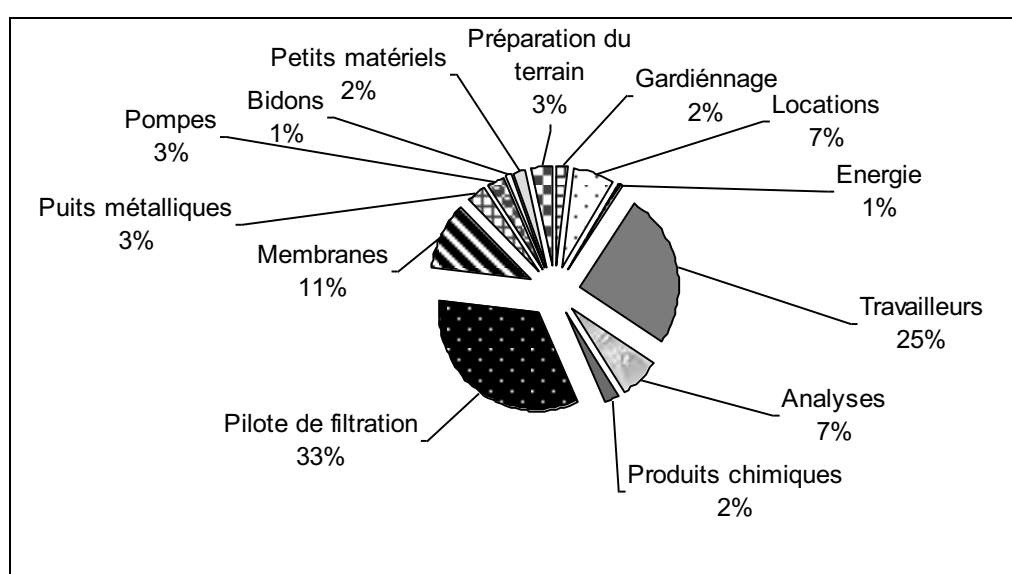


Figure 81 : Coûts globaux évalués lors des travaux réalisés sur les sites d'Hunédoara et de Solec Kujawski.

La deuxième partie du travail a porté sur la réutilisation de solutions diluées d'agents chélatants de la famille des polyaminocarboxylates pour extraire puis précipiter des cations métalliques divalents (chapitre 3). Les agents chélatants ont été évalués par rapport à leur capacité d'extraction, leur sorption au cours des différentes étapes de traitement du sol et des lixiviats, ainsi qu'à leur réactivité dans l'étape de régénération. Les ligands IDSA et EDTA se sont avérés particulièrement adaptés. Deux modes de régénération des agents chélatants ont été évalués : l'échange de ligands qui utilise une résine chélatante cationique l'Amberlite IRC748 ou le sulfure de fer(II). Chacune a des avantages et des inconvénients : la résine échangeuse de cations réagit trop lentement avec des métaux inertes comme le Ni(II) et peut être facilement empoisonnée par des métaux trivalents, lesquels sont souvent très présents

dans les sols. Le procédé qui utilise FeS repose quant à lui, sur une réaction équilibrée qui combine échange de ligands et précipitation. Le volume de déchets est donc plus important puisque ce procédé nécessite un excès de FeS. De plus, la réutilisation des déchets produits est moins évidente qu'avec les résines. Néanmoins, contrairement aux résines chélatantes, il n'est pas sensible à la présence de fer(III).

Le travail réalisé au cours de cette thèse a contribué à apporter des connaissances sur le traitement de sols contaminés par des HAP et des cations métalliques avec des fluides réutilisables, à la fois sur les plans scientifique et méthodologique. Sur le plan méthodologique, les recherches effectuées montrent la pertinence de travailler directement avec le sol prélevé sur le site (plutôt que de travailler avec un sol pollué reconstitué) et la nécessité de faire la démonstration de la faisabilité des technologies proposées à une échelle supérieure à celle du laboratoire, voire à l'échelle du terrain. En effet, les résultats de traitement de sols artificiellement contaminés, qui constituent malgré tout la plus grande partie des travaux publiés, sont souvent éloignés de ceux obtenus avec un sol portant une contamination ancienne. Toutefois, l'étude de l'efficacité du traitement d'un sol par lavage avec une solution liquide ou une mousse de surfactant sur un site réellement pollué est difficile en raison de la complexité du sol, de son hétérogénéité et de la variabilité et multiplicité des facteurs qui peuvent avoir une influence sur le traitement. Sur le plan des résultats scientifiques, nous avons pu expliquer et hiérarchiser l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité de lavage avec des fluides réutilisables et ainsi donner des lignes directrices pour le choix du surfactant, de l'oxydant et de l'outil UF en fonction du milieu à traiter.

Enfin, ce travail offre des perspectives pour approfondir les connaissances sur le lavage de sols pollués avec des fluides réutilisables. Nous proposons les quelques pistes suivantes :

- Poursuivre l'investigation sur l'influence des différents facteurs limitants :

Nos résultats mériteraient d'être encore affinés en utilisant d'autres dérivés zwitterioniques de surfactants ou même des assemblages de surfactants pour extraire plus efficacement les polluants du sol. Les bilans de matière peuvent être réalisés en étudiant aussi la phase gazeuse, ce qui permettrait de mieux expliquer la variabilité de l'efficacité du lavage en fonction de la nature du surfactant.

- Appliquer le lavage avec les mousses de surfactants dans le cas d'autres polluants persistants :

Notre approche avec les mousses pourrait être étendue à de nombreux autres polluants persistants comme par exemple les polluants chlorés qui sont plus difficiles à traiter que les HAP. Une étude est d'ailleurs actuellement en cours au sein de l'équipe NCM dans le cadre du projet SILPHES. Celui-ci vise à utiliser les mousses (i) pour mobiliser des NAPL chlorés en zone source et (ii) comme vecteurs de réactifs (hydrogène, nanoparticules de Fer zérovalent ou nutriments) en zone panache.

Liste des abréviations et des symboles

Abréviations

| | |
|-------------|--|
| ACN | Acénaphène |
| ACYN | Acénaphylène |
| ADAM | Polyacrylate de diméthyle aminoéthyle |
| ADEME | Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie |
| AF | Acides fulviques |
| AFNOR | Association française de normalisation |
| AH | Acides humiques |
| ANT | Anthracène |
| ANOVA | Analyse de la variance |
| BAN | Benzo(a)anthracène |
| BAP | Benzo(a)pyrène |
| BBF | Benzo(b) fluoranthène |
| B (g,h,i) P | Benzo(g,h,i)perylène |
| BKF | Benzo(k) fluoranthène |
| BRGM | Bureau de recherche géologique et minière |
| BTEX | Benzène toluène éthyle-benzène et xylènes |
| CB | Cocamidopropyle bétaine |
| CHS | Cocamidopropyle hydroxysultaine |
| CI | Carbone inorganique |
| CLHP | Chromatographie liquide à haute pression |
| CMC | Concentration micellaire critique |
| COD | Carbone organique dissous |
| CONV | Composés organiques non volatils |
| COSV | Composés organiques semi volatils |
| COT | Carbone organique total |
| COV | Composés organiques volatils |
| CPG | Chromatographie en phase gazeuse |
| CRY | Chrysène |

| | |
|----------------|--|
| CTAB | Bromure de céthyle triméthyle ammonium |
| DB(a,h)AN | Dibenzo(a,h)anthracène |
| DBO | Demande biochimique en oxygène |
| DCO | Demande chimique en oxygène |
| DNAPL | Dense non-aqueous phase liquid |
| DSQ | Dual-stage quadrupole |
| DT | Distillation |
| DTU | Université technique de Danemark |
| EC | Echantillon composite |
| ED | Eau déminéralisée |
| EDTA | Acide éthylène diamine tétra-acétique |
| EOR | Enhanced oil recovery |
| FLR | Fluoranthène |
| FLU | Fluorène |
| Grad_P | Gradient de pression |
| HAP | Hydrocarbures aromatiques polycycliques |
| HT | Hors taxes |
| ICP-OES | Spectrométrie par torche à plasma |
| IDSA | Acide imino-disuccinique |
| I(1,2,3-cd)PYR | Indéno(1,2,3-cd) pyrène |
| IP | Indice phénol |
| ISCO | In-situ chemical oxidation |
| ITRC | Interstate technology and regulatory council |
| LB | Lauryle bétaine |
| LNAPL | Light non-aqueous phase liquid |
| MES | Matières en suspensions |
| MO | Matière organique |
| MTBE | Méthyle tertio-butyle éther |
| NAPL | Non-aqueous phase liquid |
| NF | Nanofiltration |
| NPN | Naphtalène |
| NR | Norme Roumaine |
| PA | Potentiel d'acidité |

| | |
|--------|--|
| PES | Polyéther sulfone |
| PCI | Pouvoir calorifique interne |
| PCP | Penta-chloro phénol |
| PHE | Phénanthrène |
| PN | Potentiel de neutralisation |
| POP | Polluants organiques persistants |
| PTM | Pression transmembranaire |
| PTV | Programmed temperature vaporisation |
| PYR | Pyrène |
| RPN | Ratio du potentiel de neutralisation |
| SC | Seuil de coupure |
| SCP | Spectroscopie par corrélation de photons |
| SDS | Dodécyl sulfate de sodium |
| SEAR | Surfactant enhanced aquifer remediation |
| STEP | Station d'épuration |
| TPH | Total petroleum hydrocarbons |
| TS | Tension de surface |
| TX100 | TritonX100 |
| UF | Ultrafiltration |
| UFC | Université de Franche-Comté |
| US EPA | United states environmental protection agency |
| UTCB | Université technique d'ingénieurs civils de Bucarest |
| ZNS | Zone non saturée |
| ZS | Zone saturée |

Symboles

| | |
|----------------------------|--|
| K | Conductivité hydraulique du sol (cm s^{-1}) |
| g_H | Gradient hydraulique |
| ρ_{sol} | Masse volumique du sol (g cm^{-3} ou kg l^{-1}) |
| ρ_{eau} | Masse volumique de l'eau (g cm^{-3} ou kg l^{-1}) |
| g | Accélération gravitationnelle (m s^{-2}) |
| η_{eau} | Viscosité de l'eau (= 1 mPa.s à 20 °C) |
| η | Viscosité dynamique de la solution (mPa.s) |
| ϕ_{sol} | Porosité du sol |
| d_{10} | Taille correspondant à la valeur seuil de la partie la plus faible pour laquelle on obtient une fraction volumique du sol égale à 10 % |
| σ | Conductivité ionique (mS cm^{-1}) |
| V_{cy} | Volume du cylindre (cm^3) |
| V_p | Volume poreux accessible à l'eau (cm^3) |
| K_{ow} | Coefficient de partage octanol/eau |
| D | Coefficient de diffusion d'une particule ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) |
| k | Constante de Boltzmann (= $1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) |
| T | Température (K) |
| ζ | Potentiel zêta (mV) |
| U_E | Mobilité électrophorétique ($\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) |
| ε | Constante diélectrique du milieu ($\text{C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$) |
| $f(\kappa_r p)$ | Fonction de Henry |
| k_l | Constante cinétique apparente de désorption des fractions lentement mobilisable (PV^{-1}) |
| k_r | Constante cinétique apparente de désorption des fractions rapidement mobilisable (PV^{-1}) |
| α | Fraction d'hydrocarbures mobilisée dans la phase liquide |
| $1-\alpha$ | Fraction d'hydrocarbures mobilisée dans la phase gazeuse |
| θ | Fraction d'hydrocarbures les plus mobiles |
| $1-\theta$ | Fraction d'hydrocarbures les moins mobiles |
| \varnothing_{col} | Diamètre interne de la colonne (cm) |

| | |
|--------------------|---|
| \varnothing | Diamètre de canalisation (cm) |
| h | Hauteur (m) |
| l | Largeur (m) |
| L | Longueur (m) |
| τ | Temps de demi-vie (h) |
| F_q | Facteur qualité de la mousse de surfactant (%) |
| m_{sol} | Masse du sol (g) |
| J_w | Flux de l'eau pure (m s^{-1}) |
| J_v | Flux de perméat (m s^{-1}) |
| Re | Nombre de Reynolds |
| S | Surface (m^2) |
| S_m | Surface de la membrane (m^2) |
| Δt | Temps nécessaire pour récupérer une masse m_p de perméat (s) |
| R | Taux de rétention |
| T | Taux de transmission |
| C_p | Concentration dans le perméat (g l^{-1}) |
| Q | Débit d'une pompe ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$) |
| C_a | Concentration dans l'alimentation (g l^{-1}) |
| K_p | Constante de partage |
| V_{tang} | Vitesse tangentielle (m s^{-1}) |
| P | Perméabilité ($\text{m s}^{-1} \text{bar}^{-1}$) |
| PV | Nombre de volume poreux |
| d_H | Diamètre hydrodynamique |
| η^L | Rendement d'extraction des hydrocarbures dans la phase aqueuse de la mousse (%) |
| $\Delta_r H^\circ$ | Enthalpie de réaction (J mol^{-1}) |
| $[I]_t$ | Concentration de l'intermédiaire formé (le surfactant) à l'instant t (mg l^{-1}) |
| $[A]_0$ | Concentration initiale du précurseur de l'intermédiaire réactionnel (mg l^{-1}) |
| k_1 | Constante de vitesse de formation de l'espèce intermédiaire (h^{-1}) |
| k_2 | Constante de vitesse de disparition de l'espèce intermédiaire (h^{-1}) |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Installations de lavage in-situ en zones non saturée et saturée..... | 11 |
| Figure 2 : Logigramme du projet TIMBRE. | 12 |
| Figure 3 : Schéma de mousse de surfactant | 21 |
| Figure 4 : Image satellite de la zone périphérique à la friche industrielle de Solec Kujawski. 26 | |
| Figure 5 : Carte de la friche industrielle montrant la situation des eaux souterraines et les points de prélèvement des échantillons de sol. P1 à P4 : piézomètres de surveillance..... | 27 |
| Figure 6 : Section transversale hydrogéologique sur la ligne joignant les piézomètres P2 et P3. | 28 |
| Figure 7 : Conductivité hydraulique K du sol en fonction de la profondeur. | 30 |
| Figure 8 : Détermination de la tension de surface suivant la méthode de Wilhelmy..... | 40 |
| Figure 9 : Schéma de traitement du sol par lavage avec des mousses suivi de leur déstabilisation..... | 43 |
| Figure 10 : Extraction des TPH et des HAP après lavage du sol avec 2 PV de solution de surfactants à 1 et 2 %. $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $P_{\text{entrée}} = 1,5 \text{ bar}$; $P_{\text{sortie}} = 0,8 \text{ bar}$ pour CB, CHS et LB; $P_{\text{sortie}} = 0,2 \text{ bar}$ pour SDS; $T = 20 \text{ °C}$ | 45 |
| Figure 11: Fraction de surfactant récupérée dans les mousses déstabilisées après passage à travers le sol contaminé. $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $T = 20 \text{ °C}$. Mousses initialement à 2 % de surfactant. . | 46 |
| Figure 12 : Perméabilité du sol pollué vis-à-vis de mousses de CB, CHS, LB et SDS. [Surfactant] = 2 %; $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $P_{\text{entrée}} = 1,5 \text{ bar}$; $P_{\text{sortie}} = 0,8 \text{ bar}$ pour CB, CHS et LB; | 48 |
| Figure 13 : Relation entre la concentration de surfactant dans la solution émulsionnée (avec l'air comprimé) et celle dans la mousse formée. (♦) SDS; (□) CB; (▲) LB. | 49 |
| Figure 14 : Gradient de pression minimal pour la propagation des mousses de CB (Δ), de LB (○) et de SDS (■) en fonction de la concentration initiale de surfactant dans la solution. $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; hauteur (sol) = 7 cm; $T = 20 \text{ °C}$ | 51 |
| Figure 15 : Nombre de PV extraits en fonction du nombre de PV injectés lors du lavage de sol avec les mousses de CHS (Δ), LB (□) et SDS (●). $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $P_{\text{entrée}} = 1,5 \text{ bar}$; $T = 20 \text{ °C}$ | 52 |
| Figure 16 : Fraction (%) de surfactants de CB (■), LB (▲) et SDS (●) récupérés dans la phase liquide en fonction du nombre de PV injectés dans le sol. $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $P_{\text{entrée}} = 1,5 \text{ bar}$; $P_{\text{sortie}} = 0,8 \text{ bar}$ pour CB, CHS et LB; $P_{\text{sortie}} = 0,2 \text{ bar}$ pour SDS; $T = 20 \text{ °C}$ | 53 |

| | |
|--|----|
| Figure 17 : Fraction (%) de TPH extraite dans la phase aqueuse (η^L) en fonction du nombre de PV injectés lors du lavage du sol avec les mousses de CB (◆), CHS (▲), LB (■) et SDS (●). $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $P_{\text{entrée}} = 1,5 \text{ bar}$; $P_{\text{sortie}} = 0,8 \text{ bar}$ pour CB, CHS et LB; $P_{\text{sortie}} = 0,2 \text{ bar}$ pour SDS; $T = 20 \text{ °C}$. | 54 |
| Figure 18 : Répartition de l'extraction des HAP entre les phases aqueuse (■) et gazeuse (□). $m_{\text{sol}} = 50 \text{ g}$; $P_{\text{entrée}} = 1,5 \text{ bar}$; $P_{\text{sortie}} = 0,8 \text{ bar}$; $T = 20 \text{ °C}$. | 56 |
| Figure 19 : Dispositifs de filtration utilisés au laboratoire. | 59 |
| Figure 20 : Structure chimique de l'ADAM. | 62 |
| Figure 21 : Distribution volumique (%) de la taille des édifices de surfactants dans la phase aqueuse des mousses déstabilisées à différents PV injectés. $\text{pH}_{\text{solution}} = 6,5$; $T = 20 \text{ °C}$. | 64 |
| Figure 22 : Transmission de surfactant (2 %) pour différents SC de membranes d'UF. | 66 |
| Figure 23 : Transmission de LB (■) et flux relatif de perméat (○) en fonction du SC des membranes tubulaires utilisées. $\text{PTM} = 1,5 \text{ bar}$; $[\text{TPH}]_0 = 885 \pm 10 \text{ mg l}^{-1}$; $T = 20 \text{ °C}$. Solution de LB à 2 %. | 67 |
| Figure 24 : T_{LB} (□) et TPH solubilisé (▲) en fonction de la concentration en surfactant introduit. $\text{pH} = 6,5$; SC : 100 kDa; $\text{PTM} = 1 \text{ bar}$; $V_{\text{tang}} = 0,24 \text{ m s}^{-1}$. | 68 |
| Figure 25 : Concentration optimale du surfactant LB calculée à partir de la solubilisation des TPH dans les lixiviats du sol et du taux de transmission du surfactant par UF. | 68 |
| Figure 26 : Variation du flux de perméat avec (○) ou sans (■) pré-oxydation par KMnO_4 . | 70 |
| Figure 27 : Effet de la concentration en Al^{3+} et CTAB sur la valeur du potentiel ζ des émulsions de SDS (◆) et CHS (■). $\text{pH} = 6,5$; $[\text{surfactant}] = 1,3 \text{ %}$; $[\text{TPH}]_0 = 500 \text{ mg l}^{-1}$. | 71 |
| Figure 28 : Abattement des TPH dans les solutions de SDS (□) et CHS (■) polluées en fonction des réactifs utilisés. $\text{pH} = 6,5$; $[\text{surfactant}]_0 = 1,3 \text{ %}$; $[\text{TPH}]_0 = 500 \text{ mg l}^{-1}$. | 72 |
| Figure 29 : Surfactant récupéré après séparation par neutralisation-floculation. $\text{pH} = 6,5$; $[\text{surfactant}]_0 = 1,3 \text{ %}$; $[\text{TPH}]_0 = 500 \text{ mg l}^{-1}$. Solutions de SDS (□) et CHS (■) polluées. | 73 |
| Figure 30 : Abattement des TPH dans la phase aqueuse (a) et pourcentage de surfactant récupéré (b) en fonction du solvant utilisé. (□) : Acétate d'éthyle, (■) : MTBE. $V_{\text{surfactant}} = 5 \text{ ml}$; $V_{\text{solvant}} = 1,7 \text{ ml}$; $\text{pH} = 6,5$; temps de contact = 12 h. Solutions de surfactant à 1 %. | 74 |
| Figure 31 : Evolution de la quantité de LB dans les solutions polluées traitées avec boue activée (○) ou non traitées (■), $[\text{TPH}]_0 = 350 \text{ mg l}^{-1}$; $\text{pH} = 6,8$; $T = 20 \text{ °C}$. | 75 |
| Figure 32 : Vue d'ensemble du site de Solec Kujawski et de la zone test. | 77 |
| Figure 33 : Préparation du pilote et lavage in situ réalisé sur le site de Solec Kujawski. | 79 |

| | |
|---|-----|
| Figure 34 : Concentration des principaux hydrocarbures dans la cellule avant (grands cercles) et après (petits cercles) traitement du sol. | 82 |
| Figure 35 : Concentration des HAP avant (\square) et après traitement du sol (\blacksquare). | 83 |
| Figure 36 : PV de solutions de LB récupéré en fonction des PV injectés dans le sol. Les différentes phases de traitement (P) sont indiquées. | 84 |
| Figure 37 : a) Concentration de LB (\circ) et des TPH (\blacksquare) dans les lixiviats extraits du sol, b) Pourcentage de LB récupéré dans les lixiviats du sol en fonction des PV de solutions de LB injectés..... | 85 |
| Figure 38 : Module d'ultrafiltration Koch..... | 86 |
| Figure 39 : Variation de la perméabilité (P) (\blacksquare) et de la rétention des TPH (\circ) au cours du traitement des effluents. PC : évacuation du concentrat et lavage avec du perméat; LS : lixiviat de sol; BS : boue activée; OC : concentrat pré-oxydé; CC : lavage chimique, $V_{tang} = 7,1 \text{ m s}^{-1}$ | 88 |
| Figure 40 : Bilan de matière sur les traitements du sol et des effluents liquides. | 91 |
| Figure 41 : Vue panoramique de l'ancien site sidérurgique..... | 110 |
| Figure 42 : Frise chronologique du site d'Hunedoara..... | 111 |
| Figure 43 : Vue d'ensemble du site d'Hunedoara en Roumanie en 2013..... | 111 |
| Figure 44 : Carte satellite des points de collecte des échantillons de sols lors des deux campagnes de prélèvements sur le site d'Hunedoara en Roumanie..... | 113 |
| Figure 45 : Concentration en benzène, naphthalène et en HAP totaux dans différentes zones du site. | 114 |
| Figure 46 : Concentration des HAP dans les échantillons de sol E. | 116 |
| Figure 47 : Concentration des TPH C10-40 et des HAP totaux dans les échantillons de sol E. | 116 |
| Figure 48 : Concentration des métaux présents dans les lixiviats du test statique (points rouges) et du test dynamique (points verts et bleus) du sol E3 (points verts) et du sol EC1 (points bleus). Rapport massique liquide/sol (L/S) = 10..... | 125 |
| Figure 49 : Localisation des points de prélèvements d'échantillons d'eaux de nappe. | 128 |
| Figure 50 : Schéma du procédé d'injection de la solution d'oxydation à travers un sol pollué garnissant une colonne. | 130 |
| Figure 51 : DCO dans les lixiviats en fonction du pH. $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 10 \text{ g l}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$ | 131 |
| Figure 52 : Variation de la tension de surface de lixiviats de sol en fonction de la concentration en surfactants anioniques (donnés en équivalents SDS) formés au cours de l'oxydation d'hydrocarbures par le persulfate. | 133 |

| | |
|--|-----|
| Figure 53 : Suivi cinétique de la concentration en surfactant et de la tension de surface des lixiviats d'oxydation du sol. | 134 |
| Figure 54 : Concentration des métaux présents dans les lixiviats de sol N3. | 135 |
| Figure 55 : Concentration des TPH présents dans les lixiviats du sol N3. $[TPH]_0 = 285 \text{ g kg}^{-1}$; $m_{\text{sol}} = 10 \text{ g}$; rapport massique liquide/sol= 10; pH = 11 (excepté ED; pH = 7,3); $[Na_2CO_3] = 10 \text{ g l}^{-1}$. $[Surfactant] = 2 \%$ | 136 |
| Figure 56 : Quantité molaire adsorbée de TX100 (a) et de LB (b) par g de sol N3 en fonction de leur concentration à l'équilibre. $[TPH]_0 = 285 \text{ g kg}^{-1}$; $m_{\text{sol}} = 10 \text{ g}$; rapport massique liquide/sol= 10; pH = 11; $[Na_2CO_3] = 10 \text{ g l}^{-1}$ | 137 |
| Figure 57 : Concentration en TPH des lixiviats du sol N3 lavé par les surfactants TX100 (●) et LB (■) à différentes concentrations. $m_{\text{sol}} = 10 \text{ g}$; $V_{\text{solution}} = 100 \text{ ml}$; pH = 11..... | 138 |
| Figure 58 : Vue d'ensemble de la zone de travail (carte modifiée depuis Google Earth). | 141 |
| Figure 59 : Images de la préparation de la cellule de travail..... | 142 |
| Figure 60 : Masse cumulée de $Na_2S_2O_8$ consommé en fonction de la masse introduite..... | 144 |
| Figure 61 : Suivi de la DCO en fonction du pH et de la masse de $Na_2S_2O_8$ consommée journalièrement..... | 146 |
| Figure 62 : Photos correspondant au traitement d'oxydation effectué sur le site d'Hunédoara. | 147 |
| Figure 63 : Courbes représentant la concentration des TPH (a) et les concentrations de surfactants générés (SDS) et de LB (b) dans les lixiviats du sol traité. | 149 |
| Figure 64 : Concentrations des TPH, HAP, BTEX et de COT dans les échantillons de sol à la fin chaque étape de traitement réalisé sur le site d'Hunédoara. | 151 |
| Figure 65 : Evolution de la conductivité hydraulique du sol dans la cellule au cours des étapes d'oxydation (●) et de lavage avec LB (o). | 153 |
| Figure 66 : Pilote de nanofiltration tangentielle..... | 155 |
| Figure 67 : Flux relatif des perméats de NF en fonction de la PTM : (●) Perméat d'UF à pH 9; (○) concentrat d'UF à pH 10,1; (■) effluent d'oxydation à pH 10,1; (□) effluent d'oxydation à pH 8,5..... | 158 |
| Figure 68 : Taux de rétention de la DCO en fonction de la PTM. (○) Solution de rétentat d'UF; (●) Solution de perméat d'UF; (■) effluent d'oxydation de sol à pH 10,1; (□) effluent d'oxydation à pH 8,5; $[DCO\text{-perméat UF}]_{\text{alim}} = 374 \text{ mg l}^{-1}$; $[DCO\text{-rétentat UF}]_{\text{alim}} = 57425 \text{ mg l}^{-1}$; $[DCO\text{-effluent oxydation, pH 10,1}]_{\text{alim}} = 2130 \text{ mg l}^{-1}$; $[DCO\text{-effluent oxydation, pH 8,5}]_{\text{alim}} = 1395 \text{ mg l}^{-1}$ | 159 |

| | |
|--|-----|
| Figure 69 : Rétention de la salinité (■□) et du persulfate (Δ▲) en fonction de la PTM. (■▲ : solution d'oxydation à pH 8,5); (□Δ : solution d'oxydation à pH 10,1). Salinité (alimentation, effluent d'oxydation à pH 10,1) = 120 g l ⁻¹ ; Salinité (alimentation, effluent d'oxydation à pH 8,5) = 116 g l ⁻¹ | 160 |
| Figure 70 : Rétention de la DCO en fonction des techniques de traitements. Salinité (concentrat de distillation) = 125 g l ⁻¹ ; DCO (concentrat de distillation) = 1560 mg l ⁻¹ ; DCO (CAP-pH10,1) = 1480 mg l ⁻¹ ; DCO(CAP-pH1,1) = 1140 mg l ⁻¹ | 161 |
| Figure 71 : Abattement de la DCO (■) et pH (◇) mesurés en sortie du biofiltre. | 162 |
| Figure 72 : Schéma du carter et de la membrane organique KOCH (PES). | 163 |
| Figure 73 : Pilote d'ultrafiltration. | 164 |
| Figure 74 : Perméabilité de la membrane (●) et concentration du surfactant LB dans la solution traitée (rétentat) (Δ) en fonction du volume filtré. DC : décharge du concentrat..... | 165 |
| Figure 75 : Transmission du surfactant LB (■) et Rétention du TPH (R _{TPH}) (●) en fonction de la concentration de la LB dans la solution d'alimentation. | 165 |
| Figure 76 : Taux de rejet du surfactant LB pour les solutions polluées (■) et non polluées (○) filtrées sur une membrane d'UF en PES (100 kDa)..... | 167 |
| Figure 77 : Schéma du modèle. | 168 |
| Figure 78 : Rétention de la DCO lors du traitement d'ultrafiltration des lixiviats de lavage de sol par le surfactant LB. | 169 |
| Figure 79 : Bilan de matière sur les traitements de sol et des effluents liquides traités par UF. | 170 |
| Figure 80 : Résumé des coûts opérationnels et des économies (en euros et HT), évalués lors des travaux sur le site d'Hunedoara. Les coûts d'investissement, de manutention, de gardiennage, d'hébergement, de locations (cabines + toilettes) et de transport ne sont pas pris en compte. | 171 |
| Figure 81 : Coûts globaux évalués lors des travaux réalisés sur les sites d'Hunedoara et de Solec Kujawski..... | 195 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Paramètres physiques des échantillons de sol prélevés en position S2 (Figure 4) lors de la campagne de Novembre 2011. | 31 |
| Tableau 2 : Paramètres physico-chimiques du sol EC. | 33 |
| Tableau 3 : Facteur de qualité (F_q) et temps de demi-vie (τ) de la mousse en fonction des surfactants utilisés à la concentration de 2 %. | 43 |
| Tableau 4 : Bilan de matière des traitements avec différentes mousses de surfactant. | 55 |
| Tableau 5 : Rétention des TPH en fonction du SC de membranes tubulaires. pH = 6,5; | 66 |
| Tableau 6 : Abattement des TPH et récupération du surfactant LB depuis le lixiviat du sol en utilisant un pré-traitement d'oxydation avant UF. $[KMnO_4]_0 = 2 \text{ g l}^{-1}$; $pH_0 = 2$; SC : 100 kDa; $V_{tang} = 0,24 \text{ m s}^{-1}$; PTM = 1 bar. | 69 |
| Tableau 7 : Constante de partage (K_p) des TPH entre des solvants organiques et les solutions de surfactant (à 1 %) polluées. pH = 6,5. $[TPH]_{0,CB} = 987,6 \text{ mg l}^{-1}$; $[TPH]_{0,CHS} = 789,2 \text{ mg l}^{-1}$; $[TPH]_{0,LB} = 1048,7 \text{ mg l}^{-1}$; $[TPH]_{0,SDS} = 887,3 \text{ mg l}^{-1}$ | 74 |
| Tableau 8 : Concentration moyenne des polluants dans le sol mesurée avant et après traitement du sol sur le site. | 81 |
| Tableau 9 : Taux d'abattement des TPH et taux de récupération de LB lors du traitement des concentrats d'UF par oxydation/décantation, UF seule et oxydation/décantation + UF. | 89 |
| Tableau 10 : Résumé des coûts (HT) opérationnels et des économies correspondant aux travaux sur le site-test de Solec Kujawski. Les coûts d'investissement, de manutention, de gardiennage, d'hébergement et de transport ne sont pas pris en compte. | 92 |
| Tableau 11 : Potentiels standards de couples redox en solution aqueuse à 25 °C. | 103 |
| Tableau 12 : Données physiques du sol E3. | 115 |
| Tableau 13 : Concentration des métaux dans l'échantillon de sol N3 du site d'Hunedoara. . | 118 |
| Tableau 14 : Valeurs des paramètres mesurés et calculés pour la détermination du PN et du PA des sols EC1 et E3. | 126 |
| Tableau 15 : Paramètres mesurés et déterminés pour l'évaluation des potentiels de neutralisation (PN) et d'acidité (PA) des sols EC1 et E3. | 126 |
| Tableau 16 : Paramètres mesurés sur les échantillons d'eaux de nappe prélevés sur différentes zones forées du site en 2012. | 127 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 17 : Concentration des composés organiques mesurée dans les différents échantillons de sols avant traitement. | 143 |
| Tableau 18 : Valeurs de DCO des lixiviats prélevés journalièrement après une nuit de contact. | 145 |

Références bibliographiques

Abdul A.S., Ang C.C. **1994**. *Groundwater Monit. & Remed.*, 14, 160-171.

Accardi-Dey A., Gschwend, P.M. **2002**. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 21-29.

ADEME. **2010**. Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement de sols et des eaux souterraines pollués en France. Rapport final.

ADEME. **2009**. Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines pollués en France (Les) : Synthèse des données 2006.

Adriano D. C., Wenzel W. W., Vangronsveld J., Bolan N.S. **2004**. *Geoderma*, 122 (2), 121-142.

AFNOR. **1994**. Recueil des normes françaises, Qualité des sols, AFNOR Edition.

Ahmed Mohamed M., Efligenir A., Husson J., Persello J., Fievet P., Fatin-Rouge N. **2013**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 363-368

Anthony E. J., et Wang, J. **2006**. *Fuel*, 85, 443-450.

Atteia O., Estrada E del Campo, Bertin H., **2013**. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 12, 379-389.

Azevedo I.C.D., Nascentes C.R., A. De Matos T., De Azvedo R.F. **2006**. *Canadian journal of civil engineering*, 33 (7), 912-917.

Bailey S. I., Ritchie I. M., Hewgill F. R. **1983**. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5), 645-652.

Baldrian P., Cajthaml, T., Merhautová V., Gabriel J., Nerud F., Stopka P., Hrubý M., Benes M.J. **2005**. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 267-274.

Banerjee M., Konar R.S. **1984**. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 22, 1193-1195.

Barnforth S.M., Singleton I. **2005**. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 723-736.

Bear J. **1972**. Dynamics of fluids in porous media; Elsevier: New-York.

Begum Z.A., Rahman I.M.M., Tate Y., Sawai H., Maki T. **2012**. *J. Haz. Mat.* 87, 1161-1170.

Benhabib K., Faure P., Sardin M., Simmonot M-O. **2010**. *Fuel*, 89 (2), 352-359.

Bennedsen L.R., Muff J., Sôgaard E.G. **2012**. *Chemosphere*, 86, 1092-1097.

Berg L.R., Raven P.H., Hassenzahl D.M. **2009**. Environnement : les minerais, une ressource non renouvelable. 6^e édition, de Boeck.

Berthelin J., Andreux F., Tessier D. **2005**. Constituants originaux du sol : réactivités et interactions. Dans Girard M.C., Walter C., Rémy J.C., Berthelin J., Morel J.L. Sols et Environnement. Paris, Dunod, 37 : 34-52.

Birak P.S., et Miller C.T. **2009**. *J. Cont. Hydrol.*, 105 (3-4), 81-98.

Brown R.A. **2003**. In Situ Chemical Oxidation: Performance, Practice, and Pitfalls. AFCEE Technology Transfer Workshop, February 24-27, 2003, San Antonio, Texas.

BRGM/RP - 58609 - FR : Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices. Juin **2010**.

Caliman F. A., Robu B. M., Smaranda C., Pavel V. L., Gavrilescu M. **2011**. *Clean Techn. Environ. Policy*, 13, 241-268

CEN/TC 292 prEN 15875 European Standard report. **2010**. Characterization of waste-Static test for determination of acid potential and neutralisation potential of sulfidic waste.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (Ceaq). **2006**. MA. 315 – DBO 1.1. Détermination de la demande biochimique en oxygène : méthode électrométrique.

Chaufer B., Rabiller-Baudry M., Bouguen A., Labbé J.P, Quémerais A. **2000**. *Langmuir*, 16, 1852-1860.

Cheah E.P.S., Reible D.D., Kalliat T.V., Constant W.D., Walsh B.W., Thibodeaux L.J. **1998**. *J. Haz. Mat.*, 59, 107-122.

Chefetz B., Deshmukh A., Hatcher P. **2000**. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2925-2930.

Chen G., Hoag G.E., Chedda P., Nadim F., Woody B.A., Dobbs G.M. **2001**. *J. Haz Mat.*, 87, 171-186.

Chen M., Yortsos Y.C., Rossen W.R. **2005**. *Coll., surf A: Physicochem. Eng. Aspects*, 256, 181-189.

Chowdiah P., Misra B. R., Kilbane J.J., Srivastava V. J., Hayes T. D. **1998**. *J. Haz. Mat.*, 62, 265-280.

Coduto D.P. **1999**. *Geotechnical Engineering Principles and Practices*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

Colombano S., Saada A., Guerin V., Bataillard P., Bellenfant G., Beranger S., Hube D., Blanc C., Zornig C., Girardeau I. **2010**. *Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts bénéfices*, Rapport Final BRGM/RP - 58609 – FR.

Cornelissen G., van Noort P. C. M., Govers H. A. J. **1997**. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, 1351-1357.

Cornelissen G., van Zuilen H., van Noort P. C. M. **1999**. *Chemosphere*, 38, 2369-2380.

Cotton F.A., Wilkinson G. **1988**. *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons: New York.

Couto H.J.B., Massarani G., Biscaia E.C., San't Anna G.L. **2009**. *J. Haz. Mat.*, 164, 1325-1334.

Couto S.R., Herrera J.L.T. **2006**. *Biotechnol Adv.*, 24, 500-513.

Degremont Suez, Mémento technique de l'eau, Tome I. **2005**. Lavoisier, SAS, Cachan.

Deschenes L., Lafrance P., Villeneuve J.P., Samson R. **1996**. *Applied Microbiol. Biotechnol.*, 46, 638-646.

Efligenir A., Ahmed Mohamed M., Fievet P., Fatin-Rouge N. **2013**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 448-452.

Erickson M., Dalhammar G., Borg-Karlson A.K. **2000**. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 53, 619-626.

Escoda A., Fievet P., Lakard S., Szymczyk A., Déon S. 2010. *Journal of membrane science*, 347, 174-182.

ESCTP. **1999**. Technology status review: in situ oxidation. ThermoRetec Consulting Corporation, HydroGeoLogic, Inc. and Coleman Research Corporation – Energy & Environmental Group.

Ettler V., Vanek A., Mihaljevic M Bezicka P. **2005**. *Chemosphere*, 58, 1449-1459.

European Chemicals Bureau (ECB), EU Risk Assessment Report, EDTA. **2004**. 1st Priority List, Vol. 49, EINECS No: 200-449-4. <http://echa.europa.eu/documents/10162/65615721-ab6d-4f28-b48f-73cf9d8cc529>

Farajzadeh R., Andrianov A., Krastev R., Hirasaki G. J., Rossen W. R. **2012**. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 183-184, 1-13.

FOKS. **2010**. RISK-BASED APPROACH TO ASSESSMENT OF WATER POLLUTION SOURCES. Eleonora Wcisło, Jacek Krzyżak. Institute for Ecology of Industrial Areas, Katowice, Poland.

Fu Y., et Viraraghavan T. **2001**. *Bioresourc. Technol.*, 79, 251-262.

Fytianos K., Voudrias E., Papamichali A. **1998**. *Chemosphere*, 36, 2741-2746.

Gavrilescu M. **2009**. *Environ. Eng. Manag. J.*, 8, 1293-1307.

Grigory Yu. Borover, Keith D. Bartie. **1997**. *Fuel*, 76, 965-974.

Gryzenia J., Cassidy D., Hampton D. **2009**. *Chemosphere*, 77, 540-545.

Guide de l'UNEP et l'ADEME. Identification et gestion de sites contaminés. Un guide méthodologique. UNEP/ADEME, **2005**, Paris.

Haritash A. K., Kaushik C. P. **2009**. *J. Haz. Mat.*, 169 (1), 1-15.

Hassler J.W. **1980**. Carbon Adsorption Handbook. *Ann Arbor Science*, Ann Arbor, MI.

Hatzinger P.B., Alexander M. **1995**. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 537-545.

Henze M. **2001**. Wastewater treatment-Biological and chemical processes. Henze M, ed. Springer.

Hirasaki G.J., Miller C.A., Raney O.G., Poindexter M.K., Nguyen D.T., Hera J. **2011**. *Energy Fuels*, 25, 555-561.

Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. **2002**. Surfactants and polymers in aqueous solution, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Hong P.K., Li C., Banerji S.K., Wang Y. **2002**. *J. Haz. Mat.*, 94 (3), 253-272.

House D.A. **1962**. *Chem. Rev.*, 62, 185-203.

Hsieh H.P. **1996**. *Inorganic membranes for separation and reaction*. Elsevier.

Hu G., Li J., Zeng G. **2013**. *J. Haz. Mat.*, 261, 470-490.

Hu H., Yang M., Dang J. **2005**. *Sep. Purif. Technol.*, 42, 129-136.

Huang K.C., Couttenye R.A., Hoag G.E. **2002**. *Chemosphere*, 49, 413-420.

Huie R. E., Clifton C. L., Neta P. **1991**. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 38, 477-481.

Huling S.G., et Pivetz B.E. **2006**. In-Situ Chemical Oxidation – US EPA Engineering issue, EPA/600/R-06/072.

Hunter T. N., Pugh R. J., Franks G. V., Jameson G. J. **2008**. *Advances in Colloid and Interface Science*, 137 (2), 57-81.

Hunter R. J. **1981**. *Zeta Potential in Colloids Science*, Academic press, NY.

Hurst C.J., Sims R.C., Sims J. L., Sorensen D.L., Mclean J.E., Huming S. **1996**. *J. Haz. Mat*, 51, 193-208.

Hussain S. A., Demirci Ş., & Özbayoğlu G. **1996**. *Journal of colloid and interface science*, 184 (2), 535-541.

Hyman M., et Dupont R.R. **2001**. *Groundwater and Soil Remediation, Process Design and Cost Estimating of Proven technologies*, ASCE Press, Reston, Virginie, 534 p.

INERIS (Institut National de l'environnement industriel et des risques), **2005**. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, phénol
www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2820, o-m-p, crésol
www.ineris.fr/substances/fr/substance/cas/95-48-7,

www.ineris.fr/substances/fr/substance/pdf/287,

www.ineris.fr/substances/fr/substance/pdf/254, nonyphénols

http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche_nonylphenol.pdf, octyphénols

<http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/cas/140-66-9>

INERIS, HAP, **2005**. Guide méthodologique, http://www.ineris.fr/centredoc/66244-DESP-R01_.pdf.

ITRC. **2005**. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd Edition. Interstate Technology & Regulatory Council, Washington D.C.

Jacobs J.A., et Testa S.M. **2003**. *Soil Sediment and Water*, p 51-60.

Johnson M., Michaelkein T., Thii A., Weber W. **2001**. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1688-1695.

Jurado E, Fernández-Serrano M, Núñez-Olea J., Luzón G., Lechuga M. **2006**. *Chemosphere*, 65 (2), 278-85.

Kakarla P. K., et Watts, R. J. **1997**. *Journal of environmental engineering*, 123 (1), 11-17.

Kang N., et Hua I. **2005**. *Chemosphere*, 61, 909-922.

Karickhoff S.W., et Morris K.R. **1985**. *Environ. Toxicol. Chem.*, 4, 469-479.

Karthikeyan R., et Bhandari A. **2001**. *Soil Biology and Biochemistry.*, 3, 1-19.

Kentish S.E., Stevens G.W. **2001**. *Chem Eng. J.*, 84, 149-159.

Khan F.I., Husain T., Hejazi R. **2004**. *J. Environ. Manag.*, 71, 95-122.

Kislenko V.N., Berlin A.A., Litovchenko N. V. **1995**. *Russian Journal of General Chemistry Part 2.*, 65 (7), 1092-96.

- Klitzing R. **2005**. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, (114-115), 253-266.
- Knepper T.P. **2003**. *Trends Anal. Chem.*, 22 (10), 708-724.
- Kolodynska D. **2009**. *Chem. Eng. J.*, 150, 280-288.
- Kolthoff I.M., et Miller I.K. **1951**. *J Am Chem Soc.*, 73, 3055-3059.
- Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Winnicki T. **2004**. *Desalination* 162, 33-40.
- Kowalska I., Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M. **2006**. *Desalination*, 198, 149-157.
- Kungsanant S., Kitiyanan B., Rirkasomboon T., Osuwan S., Scamehorn J.F. **2008**. *Sep. Purif. Technol.*, 63, 370-378.
- Lecomte P. **1998**. *Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines*. Tec & doc - Lavoisier, Paris.
- Lee M., Kang H., Do W. **2005**. *Water Res.*, 39, 139-146.
- Lee M., et Kim I. **2012**. *J. Haz Mat.*, 30 (241-242), 173-181.
- Lemaire J., Buès M., Kabeche T., Hanna K., Simmonot M.-O. **2013**. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 1261-1268.
- Les Cahiers du CFM n°4, « *Membranes et Electrochimie* », Editeur AMD Coordinateurs : Maxime Pontié / Christian Larchet. **2008**.
- Lestan D., Luo C.L., Li X.D. **2008**. *Environ. Pollut.*, 153, 3-13.
- Liang C., et Guo Y-Y. **2012**. *Water Air Soil Pollut.*, 223, 4605-4614.

- Liang C., Huang C-F., Mohanty N., Kurakalva R.M. **2008**. *Chemosphere*, 73, 1540-1543.
- Liang C., Wang Z.S, Mohanty N. **2006**. *Sci. Total Environ.*, 370, 271-277.
- Lopez-Vizcaino R., Saez C., Canizares P., Rodrigo M.A. **2012**. *Sep. Purif. Technol.*, 88, 46-51.
- Luxford R.F., et MacLean J.D. **1951**. Effect of pressure treatment with coal-tar creosote on the strength of Douglas-Fir structural timbers, Madison, Wisconsin, U.S. Forest Service, department of Agriculture, 9 pages.
- Mackay D., Shiu W.-Y., Ma K.C. 1992. Illustrated handbook of physical-chemical properties of environmental fate for organics chemicals. Vol.1, Lewis Publishers.
- Macleod C., Semple K.T. **2000**. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4952-4957.
- Macur R.E., et Inskeep W.P. **1999**. *Environ. Toxicology and Chemistry*, 18 (9), 1927-1931.
- Mafart P., Béliard E. **1992**. *Génie industriel alimentaire*. Tech& Doc, Tome II, Lavoisier.
- Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Winnicki T. **2008**. *Desalination*, 221, 358-369.
- Majewska-Nowak K., Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M. **2005**. *Desalination*, 184, 415-422.
- Mandi L., Houhoum B., Asmama S., Schwartzbrod J. **1996**. *Wat. Res.*, 30 (9), 2005-2016.
- Mann M.J., Dahlstorm D., Esposito P., Everett L.G., Peterson G., Traver G. **1993**. Innovative Site Remediation Technology, Soil Washing/Soil Flushing. American Academy of engineers, Anapolis, MD.
- Martel R., et Gélinas P.J. **1996**. *Ground Water*, 34, 143-154.

Martin J.P., Sims R.C., et Mathews J. **1986**. EPA-600/J-86/264. PB8716

Merkel P. B., Luo P., Dinnocenzo, J.P. Farid S. **2009**. *The Journal of organic chemistry*, 74 (15), 5163-5173.

Micheal J.T., Alit W-S., Noam W., Eilon A., Amit G. **2010**. *Science of the Total Environment*, 408, 2501-2508.

Mulligan C.N., et Eftekhari F. **2003**. *Eng. Geol.*, 70, 269-279.

Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F. **2001**. *Eng Geol.*, 60, 371.

Munoz R., Guieysse B. **2006**. *Wat Res*, 40, 2799-2815.

Nam K., et Alexander M. **2001**. *Soil Biology & Biochemistry*, 33, 787-792.

Ndjou'ou A. C., et Cassidy D. **2006**. *Chemosphere*, 65 (9), 1610-1615.

Northcott G.L., et Jones K.C. **2001**. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1103-1110.

Nowack B., Hauser L., Tandy S., Schulin R. **2005**. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6819-6824.

Osgerby I.T. **2006**. ISCO Technology Overview: Do You Really Understand the Chemistry? Contaminated Soils, Sediments and Water. in: Calabrese, E.J., Kostecki, P.T., Dragun, J. (Eds.). Springer US, pp. 287-308.

Pandey A., Singh P., Iyengar L. **2007**. *Int. Biodeterioration Biodegradation*, 59 (2), 73-84.

Paria S. **2008**. *Adv Coll. Interf. Sci.*, 138, 24-58.

Paterson I.F., Chowdhry B.Z., Leharne S.A. **1999**. *Chemosphere*, 38, 3095-3107.

Peters R.W. **1999**. *J. Haz. Mat.*, 66 (1-2), 151-210.

Pedersen T.A. **1991**. *Soil Vapor Extraction Technology* : Reference Handbook. Cincinnati, USA: Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, US EPA. 316 p.

Perrich J.R. **1981**. *Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment*, CRC Press, Boca Raton, FL.

Pignatello J. J., Ferrandino F. J., Huang L. Q. **1993**. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1563-1571.

Rivas F.J. **2006**. *J. Haz Mat.*, 138, 234-251.

Robert T., Martel R., Conrad SH. **2006**. *J. Contam. Hydrol.*, 86, 3-31.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. **2001**. *Bioresourc. Technol.*, 77, 247-255.

Rodier J., Bazin C., Chambon J.P., Champsaur H., Rodi L. **2005**. *Water analysis*, 8th Ed, Dunod, Paris.

Rodriguez-Cruz M.S., Sanchez-Martin M.J., Dorado M.C., Del Hoyo C. **2008**. *J. Haz Mat.*, 150, 115-123.

Rodriguez-Cruz M.S., Sanchez-Martin M.J., Sanchez-Camazano M. **2005**. *Chemosphere*, 61 (1), 56-64.

Rossignol J.P., Florentin L., Schwartz C. **2005**. Les sols en milieu urbain. Dans Girard M.C., Walter C., Rémy J.C., Berthelin J., Morel J.L. *Sols et Environnement*. Paris, Dunod, chap. 3, 56-81.

Rothmel K. Randi., Peters Robert W., St. Martin Edward., DeFlaun Mary F. **1998**. *Environ. Sci. Tech.*, 32 (11), 1667-1675.

Saint-Jalmes A., Zhang Y., Langevin D. **2004**. *Eur. Phys. J.*, 15 (1), 53-60.

Schmidt J.T., Ahmad M., Teel A.L., Watts R.J. **2011**. *J. Cont. Hydrol.*, 126, 1-7.

Schaerlaekens J., Vanderborght J., Merckx R., Feyen J. **2000**. *Journal of contaminant hydrology*, 46 (1), 1-16.

Simonnot M.O., Croze V. **2008**. Procédés de traitement physiques et chimiques des sols pollués. Techniques de l'Ingénieur, Traité J3981.

Singh G., Hirasaki G.J., Miller C.A. **1996**. *J. Coll. interf. Sci*, 184, 92-105.

Singh P., Thakur I.S. **2006**. *Bioresourc. Technol.*, 97, 218-223.

Smith B.A., Teel A.L., Watts R.J. **2006**. *J. Cont. Hydrol.*, 85, 229-246.

Soga K., Page J.W.E., Illangasekare T.H. **2004**. *J. Haz. Mat.*, 110, 13-27.

Stumm W. **1992**. Chemistry of the solid-water interface; Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems: John Wiley&Sons, Inc.

Svab M., Kubal M., Müllerova M., Raschman R. **2009**. *J. Hazard. Mat.*, 163, 410-417.

Talmage S.S. **1994**. Environmental and human safety of major surfactants: alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. CRC Press.

Tandy S., Ammann A., Schulin R., Nowack B. **2006**. *Environ. Pollut.*, 142, 191-199.

Tandy S., Bossart K., Mueller R., Ritschel J., Hauser L., Schulin R., Nowack B. **2004**. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 937-944.

Touzé S., Ignatiadis I., Saada A., Gaboriau H. **2005**. État de l'art sur la technologie de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation in situ. BRGM/RP-54096-FR.

Travina O. A., Kozlov V. N., Purmal A. P., Rod'ko I. Y. **1999**. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 73, 1215-1219.

US EPA. **1990**. Approaches for remediation of uncontrolled wood preserving sites, United States Environmental Protection Agency, EPA/625/7-90/011. Washington, DC.

US EPA. **2004**. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites. A guide for corrective action plan reviewers, Chapter XIII, chemical oxidation.

Üzümlü C., Kritek N., Klitzing R. **2010**. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 15, 303-314.

Van der Zee F., et Villaverde S. **2005**. *Wat. Res.*, 39, 1425-1440.

Van der Sloot H.A., Cooling D., Carter C.M. **2009**. *Eur. J Soil. Sci.*, 60 (2), 622-637.

Van Eldik R., et Harris G. M. **1980**. *Inorganic Chemistry*, 19, 880-886.

Verschuieren K. **1996**. Handbook of environmental data on organic chemicals, Van Nostrand Reinhold, New York : International Thomson Pub. Co. 3rd edition.

Volkering F., Breure A. M., Rulkens W. H. **1997**. *Biodegradation*, 8 (6), 401-417.

Von Lau E., Suyin G., Hoon K.N, Phaik E.P. **2014**. *Environ. Poll.*, 184, 640-649.

Waldemer R.H., Tratnyek P.G, Johnson R.L., Nurmi J.T. **2007**. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1010-1015.

Wang S., Mulligan C.N. **2004**. *Chemosphere*, 57, 1079-1089.

Waranusantigul P., Pokethitiyook P., Kruatrachue M., Upatham E.S. **2003**. *Environ. Poll.* , 125, 385-392.

Watts R.J, Foget M.K., Kong S.H., Teel A.L. **1999**. *J. Haz. Mat.*, 69, 229-243.

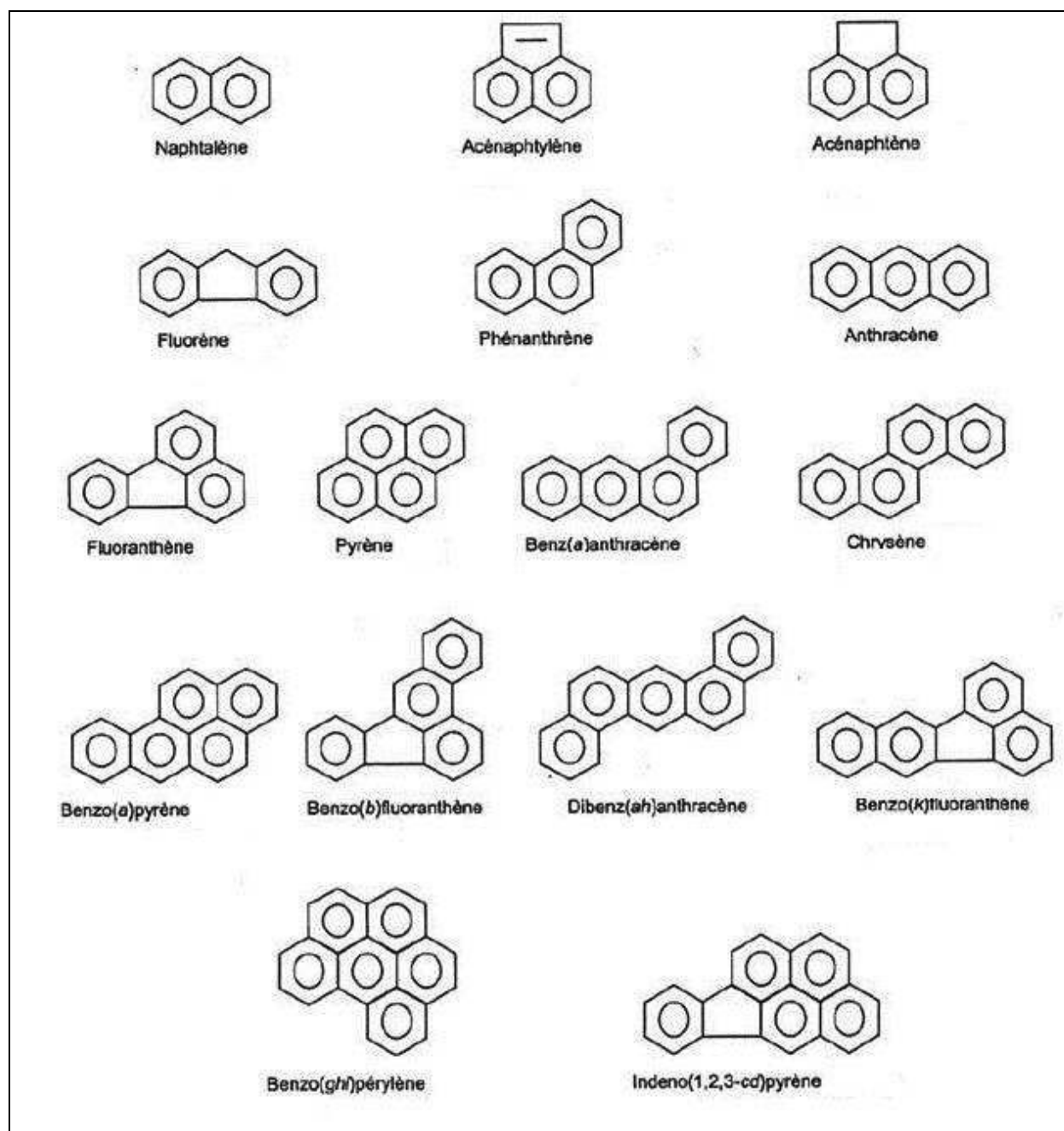
Watts R.J., Stanton P.C., Howsawkung J., Teel A.L. **2002**. *Wat. Res.*, 36, 4283-4292.

Wilcke W. **2000**. *J. Plant Nutr and Soil Sci.*, 163, 229-248.

- Wild S.R., et Jones K.C. **1995**. *Environ. Pollut.*, 88, 91-108.
- Wu B., Christian S.D., Scamehorn J.F. **1998**. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 109, 60-73.
- Yan G., Viraraghavan T. **2003**. *Wat. Res.*, 37 (18), 4486-4496.
- Yang K., Zhu L., Zhao B. **2005**. *J. Colloid Interface Sci.*, 291, 59-66.
- Yeh C. K. J., Wu H. M., Chen T. C. **2003**. *J. Haz. Mat.*, 96 (1), 29-51.
- Yen C.-H., Chen K.-F., Kao C.-M., Liang S.-H., Chen T.-Y. **2011**. *J. Haz. Mat.*, 186, 2097-2102.
- Yezek L., Rowell R.L., Larwa M., Chibowski E. **1998**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 141, 67-72.
- Zhang C. **2007**. *Fundamentals of environmental sampling and analysis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.
- Zhao Z., Xi M., Jiang G., Liu X., Bai Z., Huang Y. **2010**. *J. Haz. Mat.*, 181, 455-459.
- Zhong L., Mayer A. S., Pope G.A. **2003**. *Journal of contaminant hydrology*, 60 (1), 55-75.
- Zhou Y.M., Liu R.X., Tang H.X. **2004**. *J. Environ. Sci.*, 16, 408-413.
- Zimmerman W. B., Tesař V., Bandulasena H. C. **2011**. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16 (4), 350-356.

Annexes

Annexe 1. Structures des 16 HAP de la liste US EPA (Verschueren, 1996).



| 16 US EPA HAP | Masse molaire (g mol ⁻¹) | Formule brute | Masse volumique (kg l ⁻¹) | Température d'ébullition (°C) | Constante de Henry à 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹) | Solubilité dans l'eau à 25 °C (mg l ⁻¹) | Coefficient de partage octanol-eau (log K _{ow}) | Potentiels redox E°/ESH (V) |
|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|---|---|-----------------------------|
| Naphtalène | 128,2 | C ₁₀ H ₈ | 1,15 | 217,9 | 48,9 | 32 | 3,34 | 2,18 ⁽¹⁾ |
| Acénaphthylène | 150,2 | C ₁₂ H ₈ | 1,19 | 279 | 11,5 | 3,93 | 4,07 | ND |
| Acénaphthène | 154,2 | C ₁₂ H ₁₀ | 1,02 | 278 | 14,3 | 3,42 | 3,98 | ND |
| Fluorène | 166,2 | C ₁₃ H ₁₀ | 1,2 | 295 | 8,5 | 1,9 | 4,22 | ND |
| Anthracène | 178,2 | C ₁₄ H ₁₀ | 1,28 | 340 | 5,04 | 1,3 | 4,68 | 1,94 |
| Phénanthrène | 178,2 | C ₁₄ H ₁₀ | 1,18 | 340 | 3,98 | 1 | 4,57 | 1,97 |
| Fluoranthène | 202,3 | C ₁₆ H ₁₀ | 1,25 | 250 | 1,5 | 0,27 | 5,20 | 1,67 |
| Pyrène | 202,3 | C ₁₆ H ₁₀ | 1,27 | 360 | 1,25 | 0,16 | 4,98 | 1,98 |
| Benzo (a) anthracène | 228,3 | C ₁₈ H ₁₂ | 1,23 | 437 | 0,76 | 0,014 | 5,91 | 1,94 |
| Benzo (b) fluoranthène | 252,3 | C ₂₀ H ₁₂ | 1,35 | 467 | 0,069 | 0,0012 | 6,12 | ND |
| Benzo (k) fluoranthène | 252,3 | C ₂₀ H ₁₂ | 1,35 | 480 | 0,04 | 0,00055 | 6,11 | ND |
| Chrysène | 228,2 | C ₁₈ H ₁₂ | 1,27 | 488 | 0,26 | 0,006 | 5,81 | 2,05 |
| Benzo(a) pyrène | 253,2 | C ₂₀ H ₁₂ | 1,35 | 495 | 0,051 | 0,003 | 6,13 | ND |
| Benzo (g,h,i) pérylène | 276,3 | C ₂₂ H ₁₂ | 1,33 | >500 | 0,014 | 0,00026 | 6,22 | ND |
| Indeno(1,2,3-cd) pyrène | 276,3 | C ₂₂ H ₁₂ | 1,28 | 536 | 0,029 | 0,062 | 6,58 | ND |
| Dibenz(a,h) anthracène | 278,3 | C ₂₂ H ₁₄ | 1,28 | 524 | 0,0048 | 0,0005 | 6,7 | ND |

Annexe 2a. Paramètres physico-chimiques des HAP (Mackay et al., 1992). ⁽¹⁾ Grigory et al., 1997. ND : Non Défini.

Annexe 2b. Paramètres physico-chimiques des BTEX et de quelques alkylphénols.

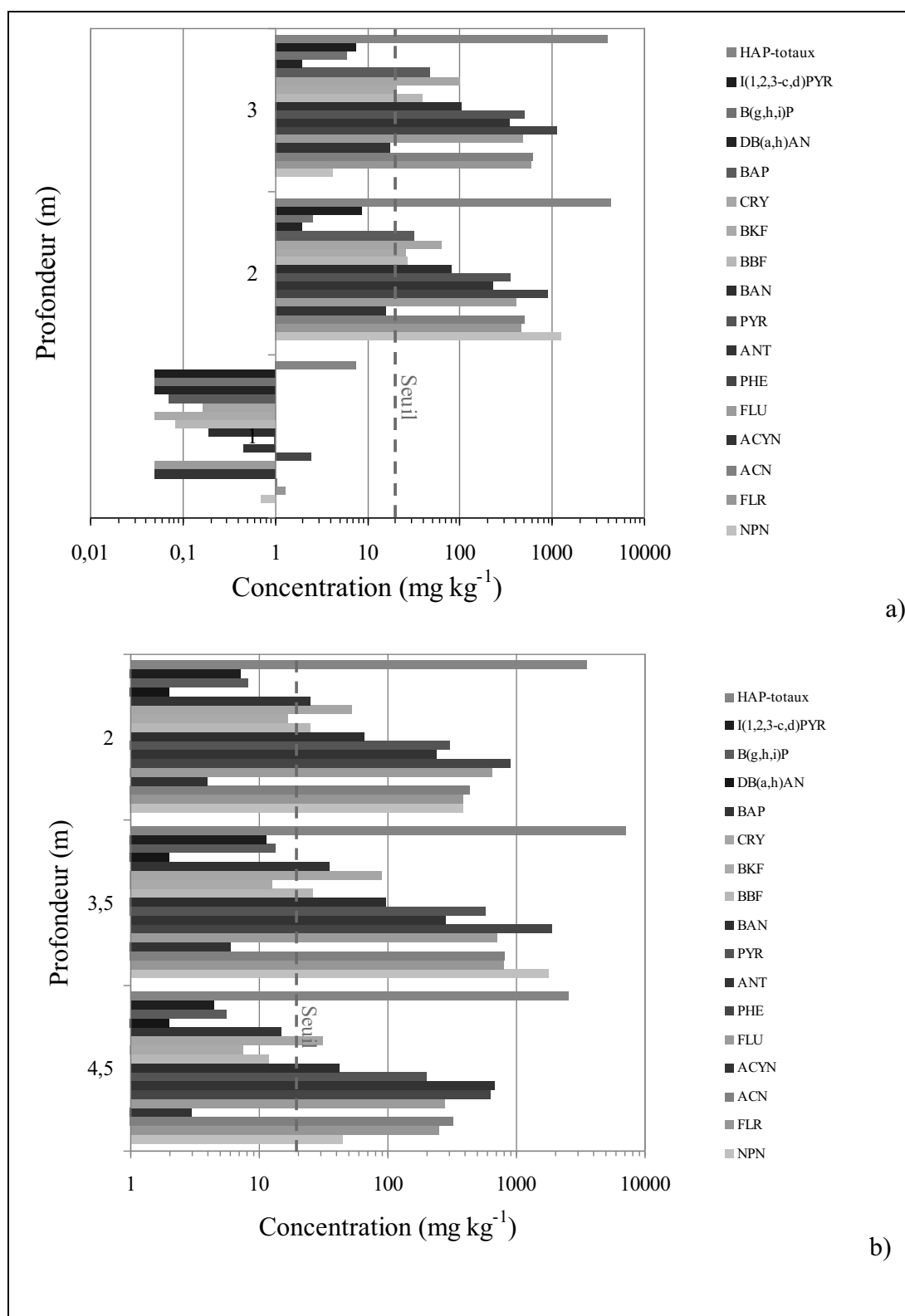
(¹) Zhang, 2007. (²) INERIS-phénol, o-m-p Crésol, octylphénols et nonylphénols 2005. (³) Merkel et al., 2009. (⁴) Bailey et al., 1983. (⁵) Pedersen, 1991. ND : Non Défini.

| BTEX (¹) | Masse molaire (g mol ⁻¹) | Formule brute | Masse volumique (kg l ⁻¹) | Température d'ébullition (°C) | Constante de henry à 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹) | Solubilité dans l'eau à 25°C (mg l ⁻¹) | Coefficient de partage octanol-eau (log K _{ow}) | Potentiels Redox E°/ESH (V) |
|---|---|---|---|----------------------------------|--|--|--|-----------------------------------|
| Benzène | 78,1 | C ₆ H ₆ | 0,87 | 80,1 | 558 | 1830 | 2,13 | 2,72 (³) |
| Toluène | 92,2 | C ₇ H ₈ | 0,87 | 110,8 | 673 | 515 (20 °C) | 2,69 | 2,5 (³) |
| Ethylbenzène | 106,2 | C ₈ H ₁₀ | 0,87 | 136,2 | 820 | 175 | 3,15 | ND |
| o-m-p Xylène | 106,2 | C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ | 0,86 | 140,6 | 679,6 | 168,6 | 3,12 | ND |
| Phénols | | | | | | | | |
| Phénol (²) | 94,1 | C ₆ H ₆ O | 1,07 | 182 | 0,04 | 85700 | 1,47 | 0,8 (⁴) (pH~7,5) |
| o-m-p, Crésol (²) | 108,1 | C ₇ H ₈ O | 1,03 | 190 | 0,1 | 24000 | 1,96 | ND |
| 2,4-Diméthylphénol (⁵) | 122,1 | C ₈ H ₁₀ O | 1,01 | 210 | 0,2 | 1600 | 2,35 | ND |
| m-Ethylphénol (⁵) | 122,1 | C ₈ H ₁₀ O | 1,05 | 218 | ND | 4900 | 2,58 | ND |
| 2, 4, 6-Triméthylphénol (⁵) | 136,1 | C ₉ H ₁₂ O | 0,94 | 215 | ND | ND | 2,72 | ND |
| 4-tert octylphénol | 206,3 | C ₁₄ H ₂₂ O | 0,922 | 280 | 0,70 | 12,6 | 4,12 | ND |
| 4-Nonylphénol | 220,3 | C ₁₅ H ₂₄ O | 0,953 | 295 | 11,02 | 5,43 | 4,2 | ND |

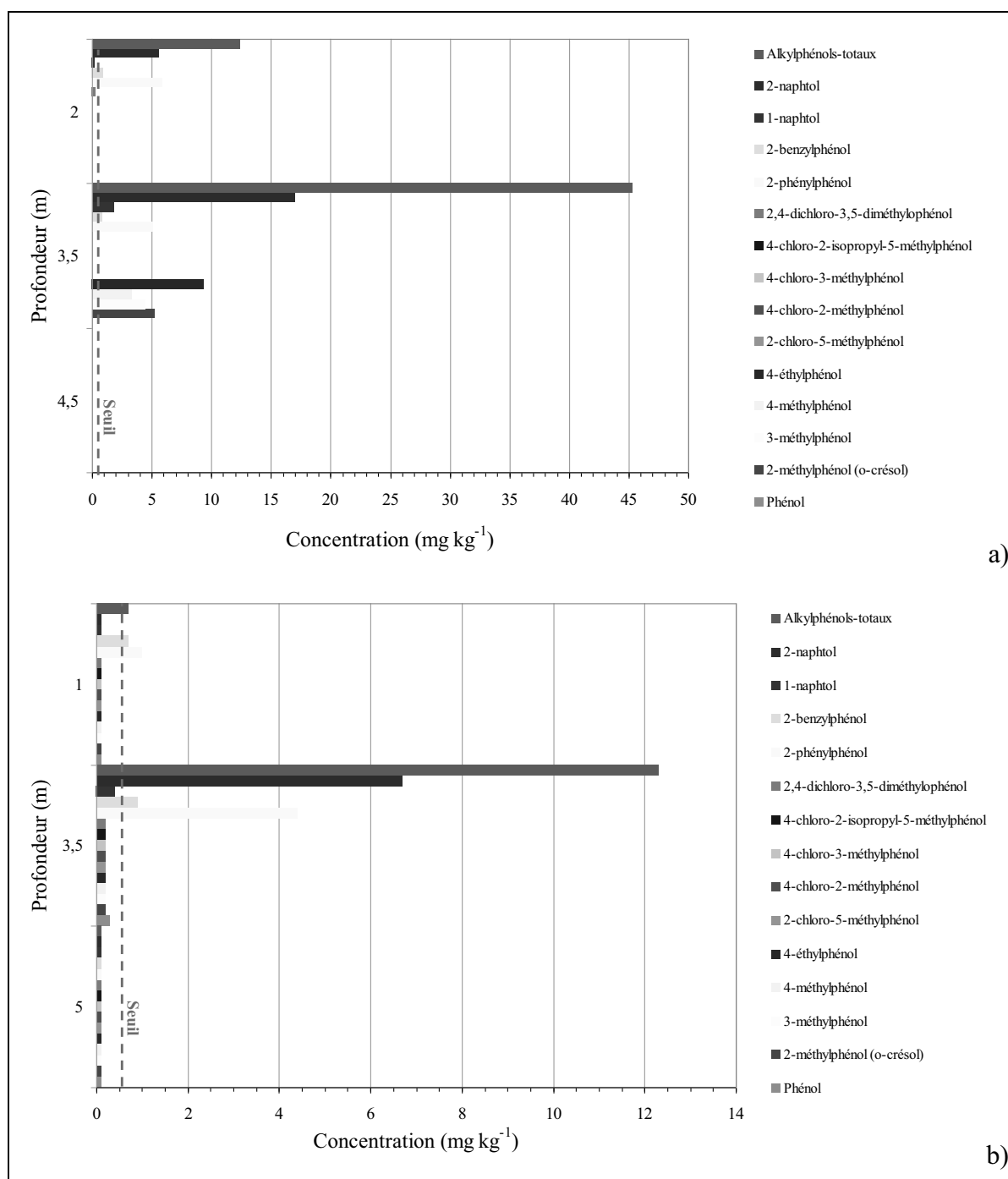
Annexe 3. Classification des procédés baro-membranaires en fonction de la taille de pores et des espèces retenues (Les Cahiers du CFM n°4, 2008).

| | Microfiltration (MF) | Ultrafiltration (UF) | Nanofiltration (NF) | Osmose inverse (OI) |
|---|----------------------------------|--|---|------------------------------------|
| Diamètre de pores | 10-0,1 µm | 100-2 nm | 2-0,5 nm | Membranes denses |
| Rétention | Microorganismes et particules | Macromolécules | Ions multivalents et molécules | Ions |
| Transmission | Solvants et espèces dissoutes | Solvants, sels et petites molécules | Solvants, ions monovalents et petites molécules | Solvants |
| Pression trans- membranaire (PTM) | 0,1 à 5 bar | 0,5-9 bar | 4 à 20 bar | ≥ 20 bar |

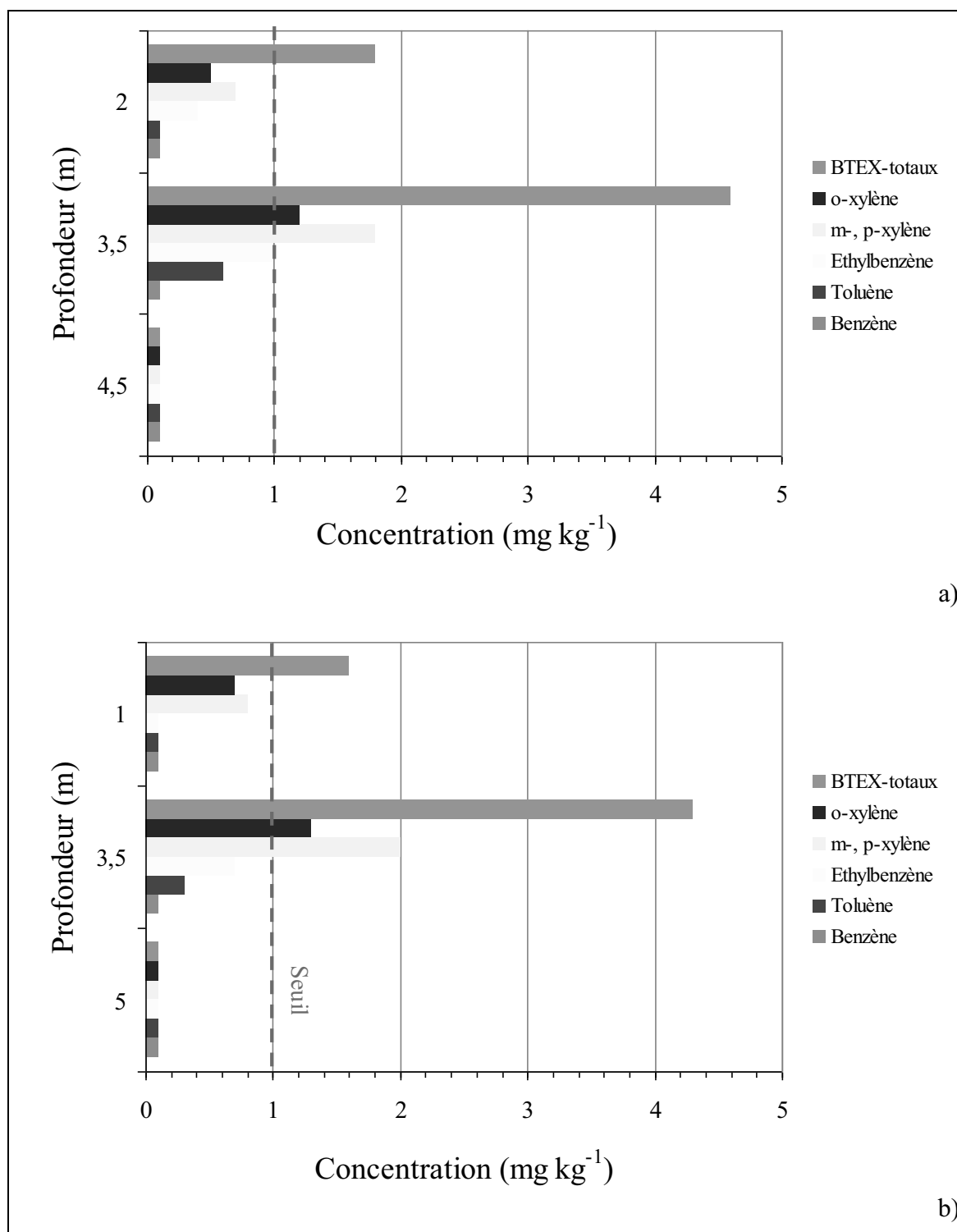
Annexe 4. Concentration des HAP mesurés dans les sols S1 (a) et S2 (b) en fonction de la profondeur dans le sol (données fournies par OmegaTech Ramboll en 2010). Valeur seuil de réutilisation (domaine public) = 20 mg de HAP totaux par kilogramme de sol.



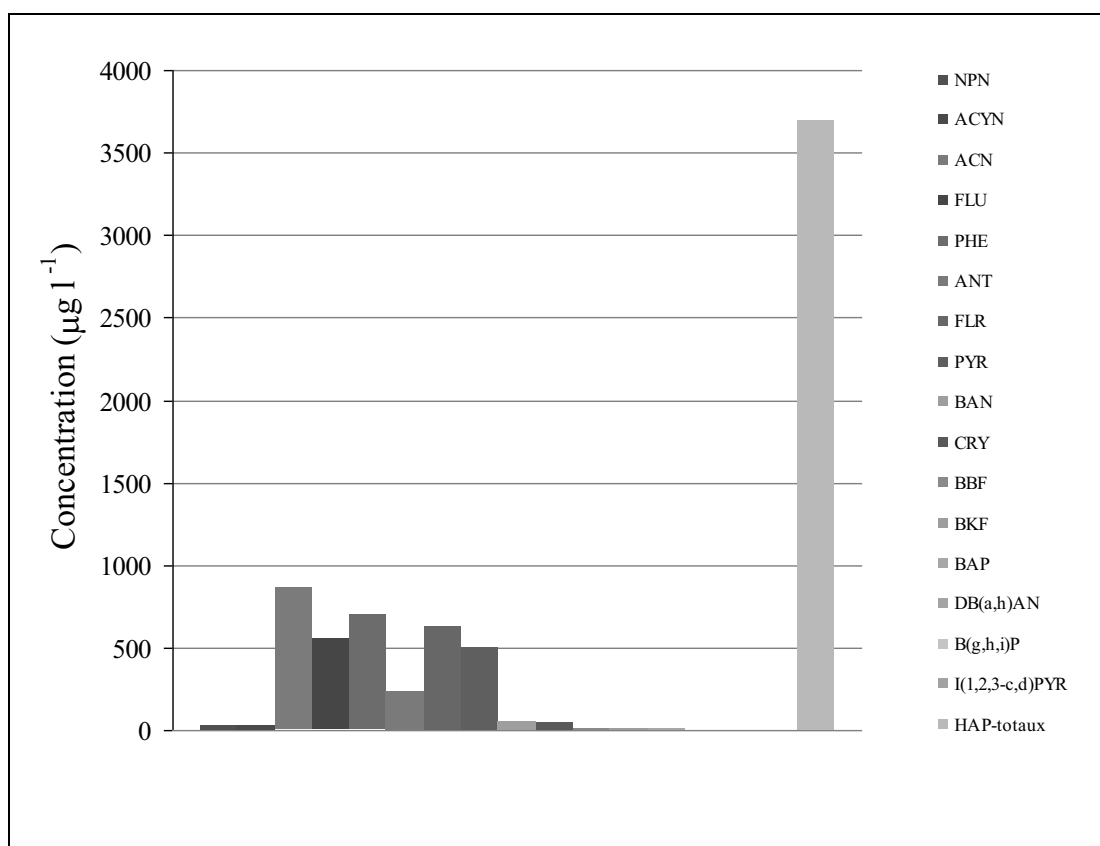
Annexe 5. Concentration des alkylphénols dans les sols S1(a) et S2(b) en fonction de la profondeur dans le sol (données fournies par OmegaTech Ramboll en 2010). Valeur seuil de réutilisation (domaine public) = 0,5 mg d'alkylphénols totaux par kilogramme de sol.



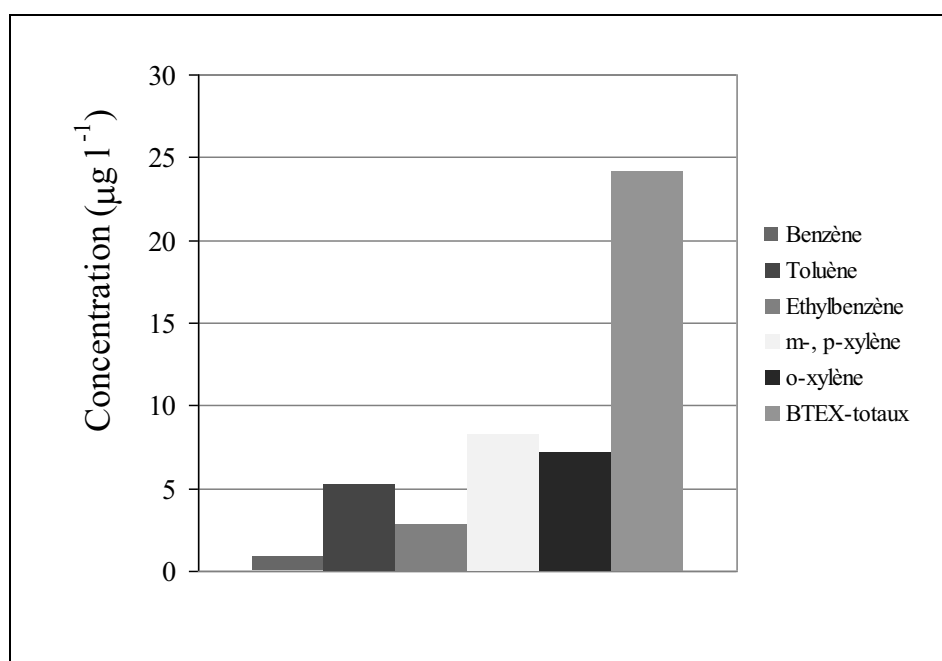
Annexe 6. Concentration des BTEX dans les échantillons de sols S1 (a) et S2 (b) à différentes profondeurs dans le sol (données fournies par la société OmegaTech Ramboll en 2010) sur le site de solec kujawski. Valeur seuil de réutilisation (domaine public) = 1 mg de BTEX totaux par kilogramme de sol.



Annexe 7. Concentration des HAP dans les échantillons d'eaux souterraines (données fournies par Omegatech Ramboll en 2010) sur le site de Solec Kujawski.



Concentration des BTEX dans les échantillons d'eaux souterraines (données fournies par Omegatech Ramboll en 2010) sur le site de Solec Kujawski.



Annexe 8. Valeurs seuils des différents polluants organiques pour une réutilisation de sols et pour une intervention sur les eaux souterraines (normes réglementaires appliquées en Pologne).

| Normes réglementaires polonaises | Seuil de réutilisation du sol (mg kg ⁻¹) | Seuil d'intervention sur les eaux souterraines (µg l ⁻¹) |
|----------------------------------|--|--|
| 16 US EPA HAP | | |
| Naphtalène | 5 | - |
| Acénaphtylène | - | - |
| Acénaphène | - | - |
| Fluorène | - | - |
| Phénanthrène | 5 | - |
| Anthracène | 5 | - |
| Fluoranthène | 5 | - |
| Pyrène | - | - |
| Benzo(a)anthracène | 5 | - |
| Chrysène | 5 | - |
| Benzo(b)fluoranthène | 5 | - |
| Benzo(k)fluoranthène | 5 | - |
| Benzo(a)pyrène | 5 | 0,03 |
| Dibenzo(a,h)anthracène | - | - |
| Benzo(g,h,i)perylene | 10 | - |
| Indeno(1,2,3-c,d)pyrène | - | - |
| HAP-totaux | 20 | 0,3 |
| BTEX | | |
| Benzène | 0,2 | |
| Toluène | 1 | |
| Ethylbenzène | 1 | |
| m-, p-xylène | 1 | |
| o-xylène | 1 | |
| BTEX-totaux | 1 | 100 |
| Phénols | | |
| Phénol | 0,5 | - |
| 2-méthyle phénol (crésol) | - | - |
| 3- méthyle phénol (crésol) | - | - |
| 4- méthyle phénol (crésol) | - | - |
| 4-éthyle phénol | - | - |
| 2-Cl 5-méthyle phénol | - | - |
| 4-Cl 2-méthyle phénol | - | - |
| 4-Cl 3-méthyle phénol | - | - |
| 4-Cl 2-Ipr 5-méthylphénol | - | - |
| 2,4-Cl 3,5-diméthylphenol | - | - |
| 2-phénylphénol | - | - |
| 2-benzylphénol | - | - |
| 1-naphtol | - | - |
| 2-naphtol | - | - |
| Phénols-totaux | - | 10 |
| Chlorophénols-totaux | 0,001 | - |

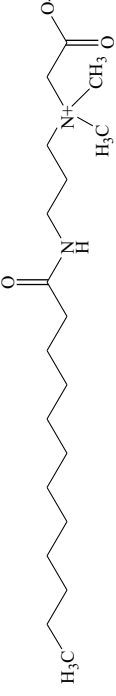
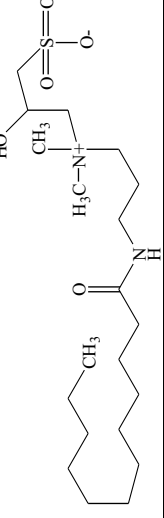
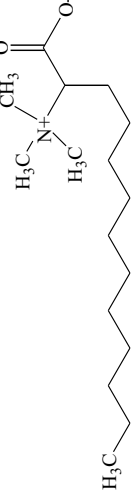
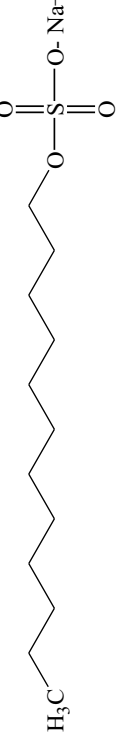
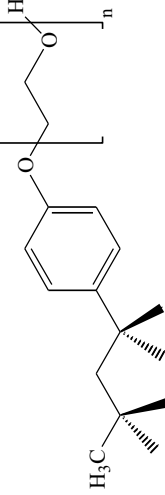
Annexe 9. Concentration des métaux (mg kg^{-1}) dans les échantillons de sols S1 et S2 en fonction de la profondeur (site de Solec Kujawski).

| Sols | Sol S1 | | | Sol S2 | | | |
|----------------|--------|-----|------|--------|-----|-----|---|
| Profondeur (m) | 2 | 3,5 | 4,5 | 1 | 3,5 | 5 | Seuil d'intervention (mg kg^{-1}) |
| Métaux | | | | | | | |
| Arsenic (As) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 20 |
| Baryum (Ba) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 250 |
| Cadmium (Cd) | 0,4 | 4,6 | 0,43 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 5 |
| Chrome (Cr) | 2 | 2 | 3,8 | 2 | 2 | 2 | 150 |
| Cobalt (Co) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 30 |
| Cuivre (Cu) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 100 |
| Molybdène (Mo) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 10 |
| Nickel (Ni) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 50 |
| Plomb (Pb) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 100 |
| Etain (Sn) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 30 |
| Zinc (Zn) | 68 | 120 | 75 | 7 | 8,5 | 5 | 350 |

Concentration des métaux ($\mu\text{g l}^{-1}$) dans les échantillons d'eaux souterraines prélevés sur le site de Solec kujawski.

| Métaux | Eau souterraine | Seuil d'intervention ($\mu\text{g l}^{-1}$) |
|----------------|-----------------|--|
| Arsenic (As) | <5 | 20 |
| Baryum (Ba) | <10 | 700 |
| Cadmium (Cd) | <0,5 | 5 |
| Chrome (Cr) | <5 | 50 |
| Cobalt (Co) | <2 | 200 |
| Cuivre (Cu) | 9,6 | 200 |
| Molybdène (Mo) | <2 | 20 |
| Nickel (Ni) | <5 | 20 |
| Plomb (Pb) | <5 | 100 |
| Etain (Sn) | <5 | 200 |
| Zinc (Zn) | 23 | 1000 |

Annexe 10. Propriétés physico-chimiques des surfactants utilisés. ^(a) Fiche de données sécurité du groupe EOC, conforme au règlement (CE) No.1907/2006. ^(b) Fiche de données sécurité de KAO corporation, S.A, conforme au règlement (CE) No.1907/2006. ^(c) Fiche de données sécurité de Merck, conforme au règlement (CE) No.1907/2006.

| Surfactants | Masse molaire (g mol ⁻¹) | Formule brute | Structure chimique | CMC (mol l ⁻¹) | Viscosité (η) à 20 °C (mPa.s) | Biodégradation | Toxicité |
|-------------------------------------|--------------------------------------|---|--|--|-------------------------------|----------------------|---|
| Cocamidopropyl bétaine (CB) | 342,5 | C ₁₉ H ₃₈ N ₂ O ₃ |  | 1,8×10 ⁻⁵ (6,1×10 ⁻⁴ ‰) | 150 | > 80 % (28 jours) | Irritant pour les yeux ^a |
| Cocamidopropyl hydroxysulfate (CHS) | 422,6 | C ₂₀ H ₄₂ N ₂ O ₅ S |  | 5×10 ⁻⁵ (2×10 ⁻³ ‰) | 200 | > 80 % (28 jours) | Irritant pour les yeux ^b |
| Lauryle bétaine (LB) | 271,4 | C ₁₆ H ₃₃ NO ₂ |  | 1,8×10 ⁻⁵ (4,8×10 ⁻⁴ ‰) | 42,5 | > 80 % (28 jours) | Irritant pour les yeux et la peau ^a |
| Dodécyl sulfate de sodium (SDS) | 288,4 | C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na |  | 8,2×10 ⁻³ (0,24 ‰) | 1,4 (10mM) | > 60 % (28 jours) | Toxicité aigüe par voie orale et toxique pour l'environnement ^b |
| TritonX100 (TX100) | 646,9 | C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n (n=9-10) |  | 2,2×10 ⁻⁴ (0,014 ‰) | 30 (10°C) | > 60 % (28 jours) | Carcinogène et mutagène pour l'homme et toxique pour l'environnement ^c |

Annexe 11. Références des réactifs utilisés.

| | Nom | Fournisseur | Description |
|--|---|-----------------------------|--------------------------------------|
| Acides | Acide chlorhydrique | Fisher Scientific | 37 % |
| | Acide nitrique | Alfa Aesar | ACS 68.0-70 % |
| | Acide sulfurique | Merck | 98 % pur |
| Autres composés minéraux et organiques | ADAM | - | - |
| | Alizarine | Merck | pH 5,0 - 7,4 |
| | Bicarbonate de sodium | Prolabo | R.P Normapur AR |
| | Bleu de méthylène | Fisher Scientific | - |
| | Carbonate de sodium | Prolabo | R.P Normapur AR |
| | Chlorure d'aluminium | Alfa Aesar | Anhydre, + 99 % |
| | Chlorure de sodium | Fisher Scientific | Analytical reagent grade |
| | Dihydrogénophosphate de sodium | Sigma Aldrich | ACS reagent, + 98 % |
| | Florisil | Macherey Nagel | 60-100 mesh |
| | Iodure de Potassium | Fisher Scientific | Laboratory reagent grade |
| | Nitrate de cobalt | Prolabo | Pur cristallisé |
| | Sulfate de sodium anhydre | Fisher Scientific | ≥ 95 %, purity |
| | Sodium Thiosulfate anhydre | Janssen Chimica | Hygroscopic |
| | Thiocyanate d'ammonium | Prolabo | purifié |
| Bases | Dihydrate de dichloroisocyanurate de sodium | GEH group | 81 % (min) |
| | Soude | Fisher Scientific | ≥ 97 % purity |
| Oxydants | Permanganate de potassium | Alfa Aesar | ACS 99 % min |
| | Persulfate de sodium | Fisher Scientific | 99 % |
| | Peroxyde d'oxygène | Alfa Aesar | ACS, ISO 30 % |
| Solvants organiques | Acétate d'éthyle | Carlo Erba | ACS, for analysis |
| | Chloroforme | Acros Organics | + 99 %, extra pure |
| | Ethanol | Acros Organics | 95 %, UV/VIS grade |
| | Méthanol | Fisher Scientific | 99,9 % min by GC HPLC grade |
| | MTBE | Fluka analytical | ≥ 98 %, GC analysis |
| | N-hexane | Fisher Scientific | 99,5 % min purity, GC analysis grade |
| | Toluène | Fisher Scientific | 99,9 % purity, Analytical Grade |
| Surfactants | Cocamidopropyl bétaine | EOC group | Euroquat HC47VG (45,7 %) |
| | Cocamidopropyl hydroxysultaine | KAO corporation SA | Betadet SHR (49,6 %) |
| | CTAB | Alfa Aesar | 98 %, ACS reagent |
| | Lauryl bétaine | EOC group | Euroquat CF (40 %) |
| | Sodium Dodécyl Sulfate | KAO corporation SA | EMAL 10P HD (95 %) |
| | TritonX-100 | Prolabo (Rhône-Poulenc LTD) | TritonX100 (99 %) |

Annexe 12. Dosage par chromatographie liquide à haute pression.

Le dosage du surfactant CHS a été réalisé par chromatographie liquide à haute pression (CLHP) (appareil Ultimate 3000, Dionex, France) équipée d'un détecteur spectrophotométrique Uv-Vis à barrettes de diodes (DAD). Nous avons travaillé avec une colonne C18 (Acclaim®120, 150 mm × 2,1 mm; 0,12 µm; Dionex, France) à une pression de 264 bar. La longueur d'onde a été fixée aux alentours de 220 nm. Une droite d'étalonnage a été tracée à l'aide de 4 solutions étalons de CHS à 0,2, 0,5, 1 et 2 % en masse. La séparation de CHS est assurée par une colonne C18, à l'aide d'un mélange constitué de méthanol/ED (90/10 en volume). L'élution est réalisée en condition isocratique avec un débit de 0,3 ml min⁻¹. La limite de détection est de 0,1 g l⁻¹.

Annexe 13. Modélisation mathématique de l'extraction des hydrocarbures.

Les hydrocarbures hydrophobes (qui constituent une bonne fraction des TPH) se concentrent dans les milieux de faible polarité (micelles, phase apolaire des émulsions (huile dans l'eau, gaz dans l'eau). Dans le cas des mousses, ces contaminants hydrophobes se concentrent plus spécifiquement dans l'interface hydrophobe constituée par les queues de surfactant, et dans la phase gazeuse. Toutefois, dans nos conditions expérimentales, leur concentration dans la phase mobile qu'est la mousse, est bien plus faible que celle du surfactant. Le modèle décrit ci-dessous a été élaboré sur la base de cette hypothèse. Dans ce cas, la solubilisation des TPH peut être définie par une constante K décrite dans l'Eq. 1:

$$K = \frac{TPH_s}{TPH_u \cdot C_s} \quad (1)$$

TPH_s désigne la concentration des hydrocarbures solubilisés dans les agrégats de surfactants, TPH_u la concentration des hydrocarbures solubilisés dans l'eau et C_s la concentration totale du surfactant.

A l'équilibre thermodynamique, le coefficient de partage des hydrocarbures entre les phases gazeuse et liquide est défini par :

$$\Phi_{TPH} = \frac{X_{TPH}^G}{X_{TPH}^L} \quad (2)$$

où X_{TPH}^G et X_{TPH}^L désignent les fractions molaires à l'équilibre des hydrocarbures dans les phases gazeuse et liquides, respectivement.

Par ailleurs, en supposant que la loi de Henry est suivie, la pression partielle des hydrocarbures dans la phase gazeuse est :

$$P_{TPH} = H \cdot TPH_u \quad (3)$$

où H désigne la constante de Henry des hydrocarbures à une température donnée.

On peut encore réécrire P_{TPH} suivant la loi de Dalton qui énonce que dans le cas des gaz parfaits, la pression partielle et la pression totale sont reliées par l'intermédiaire de la fraction molaire (X_{TPH}^G) :

$$P_{TPH} = X_{TPH}^G \cdot P \quad (4)$$

En combinant les Eqs. 3 et 4 et en les substituant dans l'Eq. 1, on obtient :

$$\Phi_{TPH} = \frac{H}{P} \frac{C_{tot}}{1 + K C_s} \quad (5)$$

où C_{tot} représente la concentration totale de tous les constituants dans la phase liquide. En combinant les Eqs. 2 et 5, on obtient :

$$\frac{n_{TPH}^G}{n_{TPH}^L} = \frac{H}{P} \frac{F_q}{1 - F_q} \frac{C_{tot}^G}{1 + K C_s} \cong \frac{H}{P} \frac{F_q}{1 - F_q} \frac{C_w^G}{1 + K C_s} \quad (6)$$

où n_{TPH}^G et n_{TPH}^L désignent les quantités molaires de TPH extraits, respectivement, en phases gazeuse et liquide, et C_w^G la concentration de l'eau dans la phase gazeuse. H et K sont des constantes spécifiques aux hydrocarbures ciblés et F_q la fraction de gaz dans la mousse de surfactant.

Par ailleurs, l'Eq. 6 montre que, d'une part, les valeurs élevées de F_q et H, et une faible pression permettent d'augmenter la fraction des hydrocarbures dans la phase gazeuse. De plus, l'augmentation de la quantité d'eau dans la phase gazeuse favorise l'extraction des hydrocarbures dans cette phase gazeuse, ce qui se rapprocherait donc du phénomène d'extraction à la vapeur. D'autre part, les valeurs élevées de C_s et K donneraient une diminution de la fraction des hydrocarbures dans la phase gazeuse.

En considérant, le bilan matière sur les TPH dans la colonne, on peut écrire:

$$n_{TPH,tot} = n_{TPH,ads} + n_{TPH,pore} + n_{TPH,abs} \quad (7)$$

où $n_{TPH,tot}$ désigne la quantité molaire des hydrocarbures présents dans le sol, $n_{TPH,ads}$, $n_{TPH,pore}$ et $n_{TPH,abs}$ sont les quantités molaires d'hydrocarbures contenus dans le sol sous les formes adsorbée, dans les pores et absorbée, respectivement (cf. figure A) (Volkerling et al., 1997).

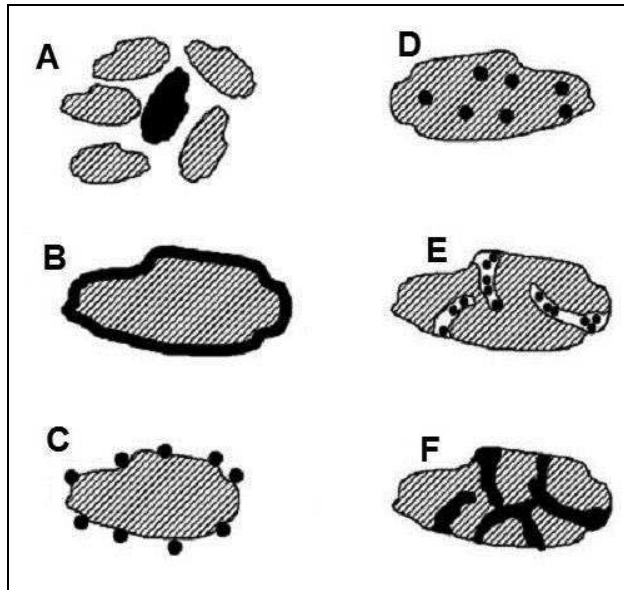


Figure A. Les différentes formes physiques des hydrocarbures contenus dans le sol. (Volkering et al., 1997). A : particule solide; B : film liquide; C : adsorbé sur le sol; D : absorbé dans le sol; E : présent dans les macropores du sol; F : présent dans les micropores du sol.

La quantité des hydrocarbures mobilisables contenue dans le sol, notée n_{TPH,tot_m} est définie par l'égalité :

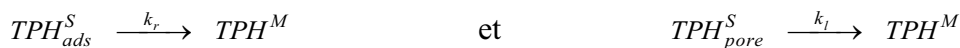
$$n_{TPH,tot_m} = n_{TPH,ads} + n_{TPH,pore} \quad (8)$$

Les constituants en équilibre dans chaque phase sont quantifiés en considérant que le bilan global sur le système est décrit par :

$$M = L + G \quad (9)$$

où M désigne le débit molaire total dans la mousse tandis que L et V sont les débits molaires totaux présents respectivement dans ses phases liquide et gazeuse.

Considérons désormais l'hypothèse des deux réactions parallèles suivantes :



où TPH^S et TPH^M désignent respectivement les concentrations des hydrocarbures dans le sol et la mousse. k_r et k_l désignent respectivement les constantes cinétiques à l'extraction des TPH adsorbés sur la surface (extraction rapide) et à l'extraction des TPH depuis les pores des particules de sol (extraction lente). En supposant que les vitesses d'extraction sont proportionnelles aux quantités molaires des hydrocarbures extractibles et en tenant compte

que le nombre de volumes poreux injectés (PV) est proportionnel à la durée d'injection de la mousse, la concentration de TPH mobilisés dans la colonne est exprimée par l'Eq. 10 :

$$TPH_{tot}^S(PV) = TPH_{tot,0}^S \left[\theta \exp(-k_l PV) + (1-\theta) \exp(-k_r PV) \right] \quad (10)$$

où $TPH_{tot,0}^S$ et TPH_{tot}^S sont respectivement la concentration en hydrocarbures dans le sol avant traitement et après injection, sous la forme de mousse, n PV de solution de surfactant, et θ est la fraction qui correspond aux hydrocarbures les plus mobiles contenus dans le sol.

Le rendement d'extraction des TPH durant le processus d'extraction par les mousses est calculé comme suit :

$$\eta^M(\%) = 100 \frac{TPH_{tot,0}^S - TPH_{tot}^S(PV)}{TPH_{tot,0}^S} \quad (11)$$

Cependant, suite à la déstabilisation soudaine de la mousse, on obtient une répartition des hydrocarbures mobilisés entre les phases liquide et gazeuse. Cette répartition s'écrit donc :

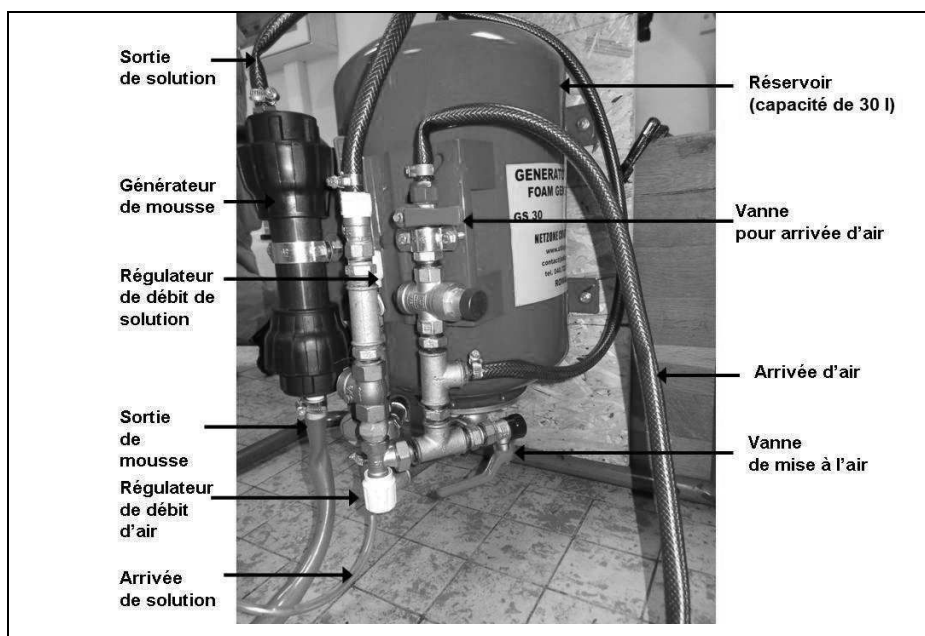
$$\eta^M(\%) = \eta^L(\%) + \eta^G(\%) \quad (12)$$

En combinant les Eqs. 10-12, on obtient :

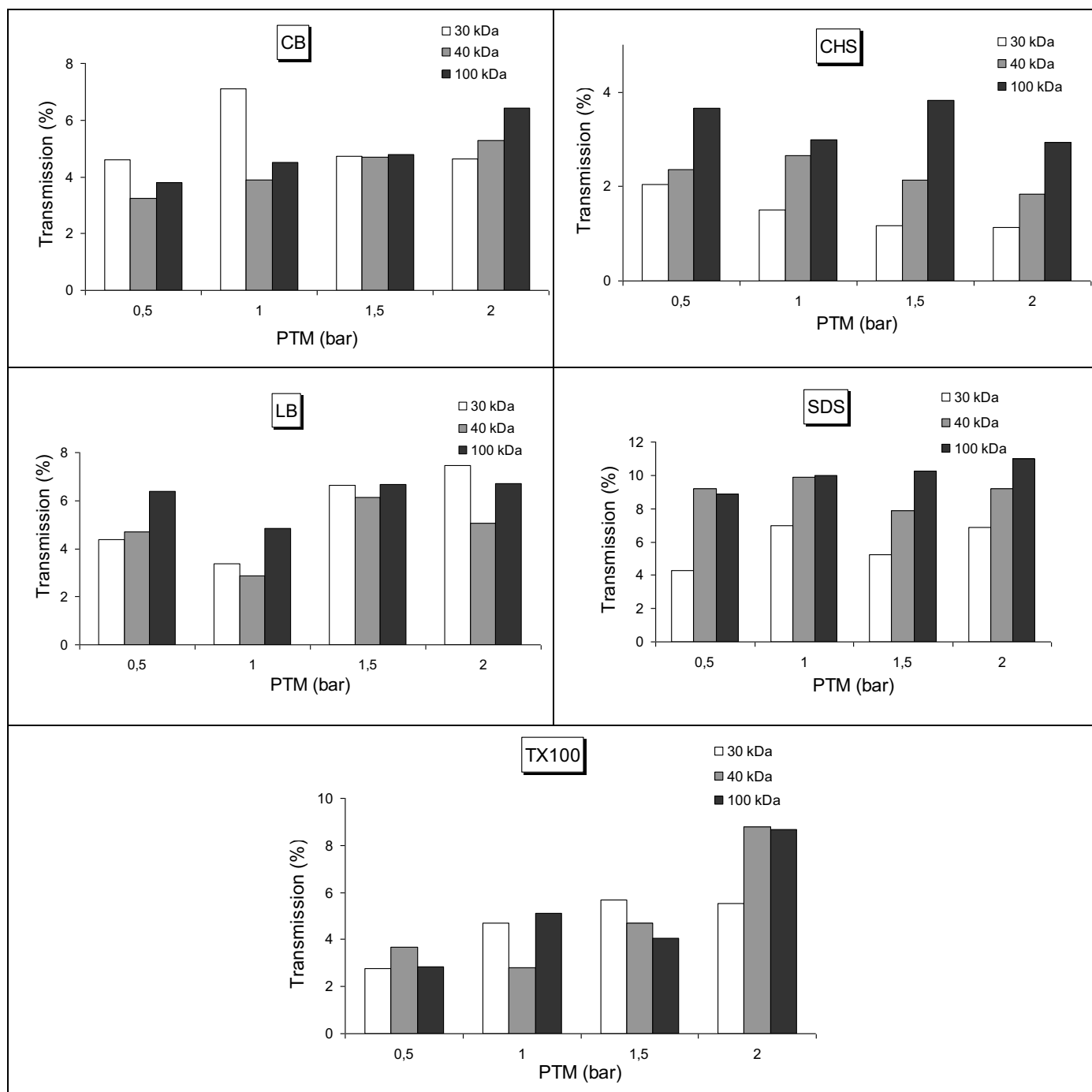
$$\eta^L(\%) = 100\alpha \left[1 - \left(\theta \exp(-k_r PV) + (1-\theta) \exp(-k_s PV) \right) \right] \quad (13)$$

où α est la fraction d'hydrocarbures mobilisée dans la phase liquide de la mousse. La valeur de α peut être obtenue à partir du bilan de matière à la fin du traitement.

Annexe 14. Générateur de mousse utilisé sur le site de Solec Kujawski.



Annexe 15. Transmission des surfactants en fonction de la PTM et du SC. UF réalisée sur le module Rayflow.



Annexe 16. Mesure du pouvoir calorifique des solutions concentrées d'UF.

Ces mesures ont été réalisées dans une bombe calorimétrique (modèle C1.8, IKA Wercke GmbH & Co.) avec un calibrage à l'éthanol 95 % (qualité GC, 95 %, Fisher Scientific). Pour réaliser ces mesures, un litre d'ED est placée dans une enceinte thermostatée. Dans le module (0,5 l de volume) de la bombe calorimétrique, on y prépare une mèche qui sert d'étincelle à la détonation pour la combustion. Une fois la mèche et l'échantillon placés dans le creuset, le module est hermétiquement fermé et 16 bar de dioxygène y sont injectés. Un thermomètre de précision est placé dans l'enceinte sous agitation magnétique. La température initiale dans l'enceinte est tout d'abord mesurée. La mise à feu est ensuite déclenchée. Enfin, on note la température finale dans l'enceinte lorsque celle-ci est devenue constante.

Le PCI est calculé suivant l'équation ci-dessous :

$$PCI = \frac{m_{eau} \times C_{p,eau} \times \Delta T}{m_{\text{échantillon}}}$$

où m_{eau} désigne la masse de l'eau (exprimé en kg), $C_{p,eau}$ la chaleur spécifique de l'eau ($J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$), ΔT la température différentielle et m_{eau} la masse de l'échantillon (kg).

Par ailleurs, les effluents n'étant pas directement inflammables, c'est leur mélange avec 50 % d'éthanol (95 %) qui a été évalué.

Annexe 17. Valeurs limites d'alerte et d'intervention fixées pour les sols pollués par des métaux et des HAP en Roumanie.

| Composés | NR 756/1997 (seuil d'alerte) (mg kg⁻¹) | NR 756/1997 (seuil d'intervention) (mg kg⁻¹) | Norme AFNOR NFU 44-041 (mg kg⁻¹) |
|-----------------|--|--|--|
| Aluminium | 250 | 500 | - |
| Arsenic | 25 | 50 | - |
| Cadmium | 5 | 10 | 2 |
| Chrome | 300 | 600 | 150 |
| Cuivre | 250 | 500 | 100 |
| Fer | 50000 | 100000 | - |
| Manganèse | 2000 | 4000 | - |
| Nickel | 200 | 500 | 50 |
| Plomb | 250 | 1000 | 100 |
| Zinc | 700 | 1500 | 300 |
| HAP-totaux | 25 | 150 | - |

Annexe 18. Paramètres physico-chimiques des échantillons de sols E provenant du site d'Hunédoara.

| Echantillons de sols | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| COT (g kg⁻¹) | 130 | 88 | 169 | 91 | 150 | 290 | 100 |
| pH | 8,2 | 7,7 | 5,9 | 6,2 | 7,6 | 8,4 | 7,8 |
| Conductivité ionique (μS cm⁻¹) | 889 | 2,3 | 2,2 | 2,2 | 2,3 | 4,6 | 1,9 |
| Anions | | | | | | | |
| SO₄²⁻ (g kg⁻¹) | 2,7 | 31,7 | 23,4 | 17,3 | 20,9 | 10 | 10,4 |
| Cl⁻ (g kg⁻¹) | 0,11 | 0,18 | 0,11 | 0,2 | 0,3 | 0,65 | 0,18 |
| Sulfures (g kg⁻¹) | 4,5 | 17,3 | 54,6 | 34,4 | 14,6 | 35,3 | 5,6 |
| Cations | | | | | | | |
| Mg²⁺ (g kg⁻¹) | 11,8 | 11,5 | 2,3 | 2,9 | 10,8 | 19,3 | 10,5 |
| Na⁺ (g kg⁻¹) | 0,65 | 0,6 | 0,7 | 0,18 | 0,3 | 2,5 | 0,6 |

Annexe 19a. Concentration (mg kg^{-1}) des métaux présents dans les échantillons de sols E du site d'Hunédoara. Chrome* : Teneur en chrome total.

| Echantillons de sols | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | NR 756/1997 (Seuils) | |
|-----------------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|--|--|
| Polluants | | | | | | | | Seuil d'alerte (mg kg^{-1}) | Seuil d'intervention (mg kg^{-1}) |
| Aluminium | 18296 | 12328 | 4420 | 4959 | 11153 | 23677 | 11838 | 250 | 500 |
| Arsenic | 61,2 | 980 | 58 | 27,6 | 231 | 47,5 | 129 | 25 | 50 |
| Baryum | 372 | 311 | 55 | 117 | 368 | 168 | 524 | Inc | Inc |
| Cadmium | 5,93 | 10,6 | 4,78 | 6,44 | 14,3 | 5,55 | 7,02 | 5 | 10 |
| Chrome* | 125 | 125 | 122 | 139 | 53,4 | 78,3 | 64,3 | 300 | 600 |
| Cuivre | 124 | 259 | 101 | 260 | 197 | 150 | 275 | 250 | 500 |
| Fer | 88693 | 163900 | 75669 | 212380 | 183723 | 85799 | 190520 | 50000 | 100000 |
| Manganèse | 3116 | 5807 | 907 | 1619 | 6695 | 3991 | 7518 | 2000 | 4000 |
| Nickel | 48,6 | 51,8 | 50,6 | 42,9 | 35,7 | 49,3 | 42 | 200 | 500 |
| Plomb | 316 | 479 | 705 | 522 | 391 | 159 | 254 | 250 | 1000 |
| Zinc | 728 | 1100 | 180 | 497 | 1000 | 1035 | 1599 | 700 | 1500 |

Annexe 19b. Concentration des métaux dans l'échantillon EC1.

| Métaux | Concentration (mg kg⁻¹) | Seuil d'alerte (mg kg⁻¹) | Seuil d'intervention (mg kg⁻¹) |
|---------------|---|--|--|
| Aluminium | 17200 | 250 | 500 |
| Baryum | 240 | - | - |
| Chrome | 110 | 300 | 600 |
| Cuivre | 130 | 250 | 500 |
| Plomb | 790 | 250 | 1000 |
| Fer | 167000 | 50000 | 100000 |
| Manganèse | 4870 | 2000 | 4000 |
| Zinc | 570 | 700 | 1500 |

Annexe 20. Détermination des potentiels PN et PA.

Le potentiel PN (exprimé en quantité d'H⁺/kg de sol) est déterminé à partir du rapport de l'équation suivante :

$$PN = \frac{c(HCl) \times V_A(HCl) - c(NaOH) \times V_B(NaOH)}{M_r}$$

Où c(HCl) représente la concentration de HCl (mol l⁻¹), V_A(HCl) le volume de HCl ajouté (V_{A, t=0} + V_{A, t=22 h}) (ml), c(NaOH) la concentration de NaOH (mol l⁻¹), V_B(NaOH) le volume de NaOH ajouté pour le dosage (ml) et M_r la masse non séché de la prise d'essai (g).

Le potentiel PA (exprimé en quantité d'H⁺/kg de sol) est déterminé à partir de l'équivalence suivante :

$$PA = 0,625 \times \text{fraction (\%)} \text{ de sulfure totaux}$$

0,625 représente le facteur de conversion (cf. norme CEN/TC 292 pr EN 15875).

Valeurs de hauteur de sols obtenues lors d'un test d'oxydation. m_{sol}(N3) = 10 g; Hauteur (pour 100 cm³ d'eau) = 14,4 cm; Volume-initial (sol) = 4,86 cm³. [H₂O₂] = 11,7 M (solution à 30 %).

| Volume de H ₂ O ₂ ajouté (cm ³) | Hauteur de sol déplacé (cm) | Volume de sol déplacé (cm ³) |
|--|--------------------------------|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,5 | 1 | 6,94 |
| 1 | 1,5 | 10,4 |
| 2 | 2,4 | 16,6 |
| 5 | 2,7 | 18,75 |

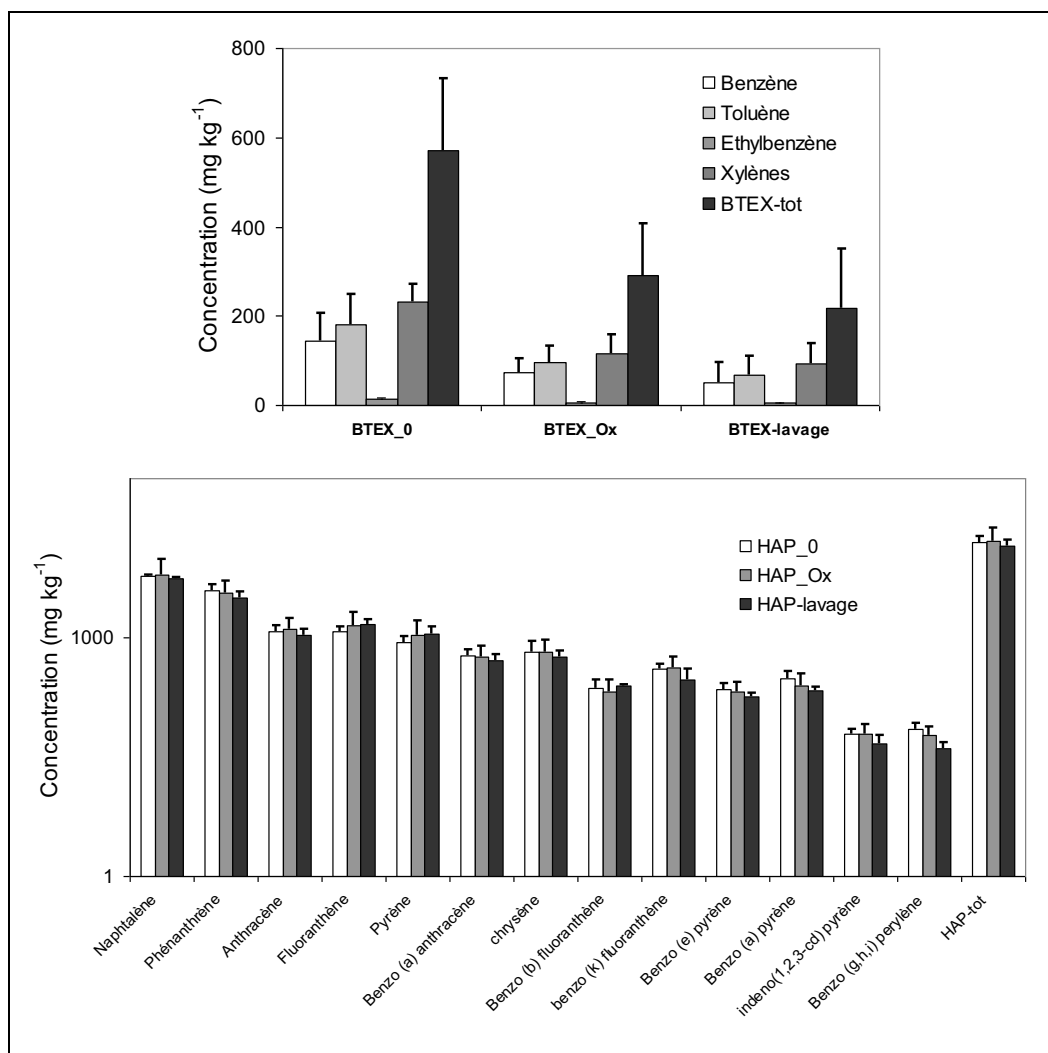
Annexe 21. Valeurs limites des rejets en industrie de traitement de surface.

| Métaux | Rejet direct ou raccordé / ppm | Condition sur le flux (ϕ) |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Ag | 0.5 | Si $\phi > 1$ g / j |
| Al | 5 | Si $\phi > 10$ g / j |
| As | 0.1 | Si $\phi > 0.2$ g / j |
| Cd | 0.2 | - |
| Cr ^{VI} | 0.1 | - |
| Cr ^{III} | 2 | Si $\phi > 4$ g / j |
| Cu | 2 | Si $\phi > 4$ g / j |
| Fe | 5 | Si $\phi > 10$ g / j |
| Hg | 0.05 | - |
| Ni | 2 | Si $\phi > 4$ g / j |
| Pb | 0.5 | - |
| Sn | 2 | Si $\phi > 4$ g / j |
| Zn | 3 | Si $\phi > 6$ g / j |

Annexe 22. Prélèvements sur le site.

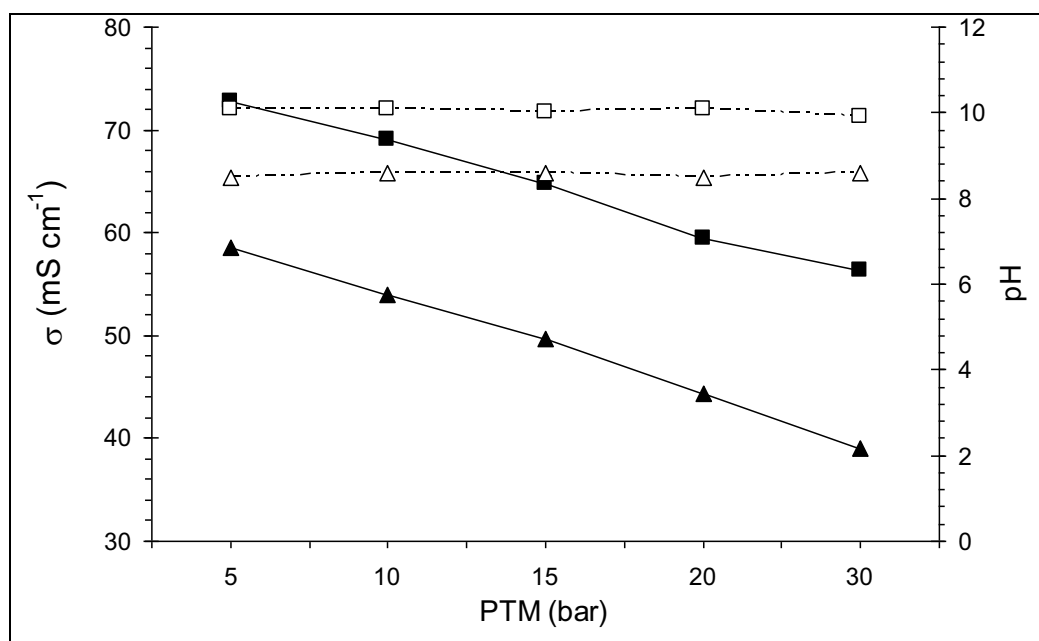


Annexe 23. Concentration en HAP et BTEX dans le sol à différentes étapes du traitement sur le site d'Hunédoara.

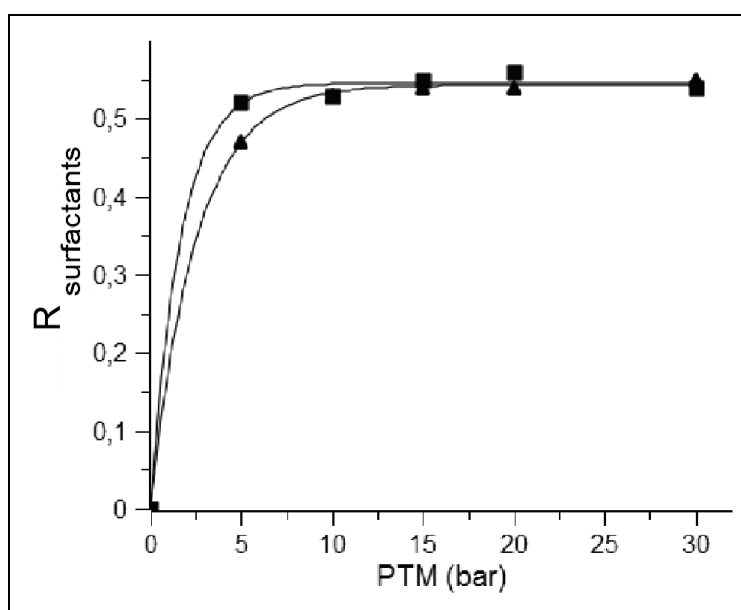


Annexe 24. Conductivité ionique (σ) et pH en fonction de la PTM.

(□■: Solutions d'oxydation à pH 10,1); (▲Δ: solutions d'oxydation à pH 8,5).



Rétention des surfactants anioniques en fonction de la PTM. (▲): effluent d'oxydation du sol à pH 10,1; (■): effluent d'oxydation du sol à pH 8,5. $[\text{SDS}_{\text{éq}}, \text{pH } 10,1]_{\text{alim}} = 1,06 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{SDS}_{\text{éq}}, \text{pH } 8,5]_{\text{alim}} = 7 \times 10^{-6} \text{ M}$.



RÉSUMÉ

Ce mémoire présente une étude physico-chimique sur la réutilisation des fluides de mobilisation pour le traitement de sols contaminés. Cette recherche a été menée afin d'étudier l'efficacité de cette réutilisation et d'évaluer la réduction des coûts opérationnels et des impacts environnementaux.

La première partie de ce travail est consacrée au traitement d'hydrocarbures lourds issus de créosote ou de goudrons dans des sols moyennement à fortement contaminés. Plusieurs stratégies ont été développées et évaluées tant pour la réutilisation et l'optimisation d'agents chimiques que pour l'efficacité du fluide de lavage. L'étude du mécanisme d'oxydation des hydrocarbures avec du persulfate a permis d'entrevoir la possibilité de réactions en cascades. Les procédés membranaires d'ultra- et de nano-filtration se sont révélés particulièrement

attractifs car préservant l'activité des fluides de traitement après utilisation; Des mesures ont permis d'optimiser à la fois la récupération des substances actives et l'abattement des contaminants. L'étude du mécanisme de mobilisation des hydrocarbures par des mousses de surfactant a montré que les hydrocarbures lourds sont majoritairement extraits dans la phase gazeuse de l'émulsion eau-air. Ces différentes stratégies ont été évaluées au cours de campagnes de terrain.

La deuxième partie concerne la réutilisation de solutions diluées d'agents chélatants pour extraire, puis immobiliser des cations métalliques divalents. Plusieurs agents chélatants de la famille des polyaminocarboxylates ont été évalués. La régénération des ligands à partir de résines chélatantes ou de FeS a été évaluée à travers de nombreux cycles de réutilisation.

MOTS CLÉS

sol, hydrocarbures, métaux, traitement in-situ, zone non saturée, mousse de surfactants, NAPL, membranes, recyclage, fluides de rémediation.

ABSTRACT

This thesis presents a physico-chemical study devoted to the reuse of remediation fluids for contaminated soil treatment. The aim of this research project was to study the reuse efficiency and to evaluate the reduction of operational costs and environmental impacts.

The first part was focused on the treatment of moderately to highly contaminated soils by heavy hydrocarbons from creosote or tar. Several strategies have been developed and evaluated for reuse and optimization of chemical agents. The oxidation mechanism of hydrocarbons with persulphate highlights possible cascade reactions. Ultra- and nanofiltration processes were particularly attractive for activity safe of used treatment fluids; Measurements have been

optimized for both active substances recovery and contaminants reduction. The study of hydrocarbons mobilization mechanism by surfactant foams showed that the heavier hydrocarbons are mainly extracted into gaseous phase of water-air emulsion. The different strategies were evaluated during field campaigns.

The second part deals with the reuse of chelating agents dilute solutions to extract and then immobilize divalent metal cations. Several chelating agents of polyaminocarboxylates family were evaluated. Regeneration of ligands from chelating resins or FeS was evaluated for many reuse cycles.

KEYWORDS

soil, hydrocarbons, metals, in-situ treatment, vadose zone, surfactant foams, NAPL, membrane, recycling, remediation fluids.